PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 3 — 1. Februar 1937. Redaktionsschluß für Nr. 5 am 15. Februar 1937. — 38. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

S. Fahrentholz, J. Kluge und H. E. Linckh, Über neue Quarzdruckmeßkammern für das piezoelektrische Meßverfahren. I. S. 73.

F. Gabler, Ein einfaches Verfahren zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Metallen. S. 78.

W. Kosmath, Eine Methode zur Messung des augenblicklichen Radongehaltes der Freiluft in der Nähe des Erdbodens und der vertikalen Radonverteilung in der Atmosphäre. S. 82.

Berichte:

H. Verleger, Rotationsschwingungen mehratomiger Moleküle im photographischen Ultrarot. S. 83.

Zuschriften:

E. Ernst und J. Truka, Über die Elektrostriktion starker Elektrolyte. S. 103.

Besprechungen:

O. Fink, Zur Thermodynamik strenger und milder Winter. S. 104.

W. Meißner, Chemischer Grundatlas. Ein Handbuch für den Unterricht in geschichtlicher, technischer, anorganischer und allgemeiner Chemie, einschließlich der Mineralogie. S. 104.

F. Reuter, Die synoptische Darstellung der $^1/_2$jährigen Druckwelle. S. 104.

Nachrichten S. 104.

ABHANDLUNGEN.

Über neue Quarzdruckmeßkammern für das piezoelektrische Meßverfahren. I.

Von S. Fahrentholz, J. Kluge und H. E. Linckh.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Inhalt: Es werden zur Verbesserung des piezoelektrischen Meßverfahrens neue Druckmeßkammern beschrieben, die unempfindlich gegen Beschleunigungen sind und die sich durch hohe Eigenfrequenz und einfachen Aufbau auszeichnen. An Versuchen wird die Wirkungsweise verschiedener Konstruktionen erläutert.

Von allen Meßverfahren zum Registrieren von schnellverlaufenden Druckvorgängen ist in neuerer Zeit das piezoelektrische Verfahren[1]) wegen seiner großen Vorzüge gegenüber den anderen Methoden besonders häufig angewandt worden, so z. B. zum Messen von Deformationsspannungen, die bei dynamischer Beanspruchung von Konstruktionsteilen auftreten, beim Untersuchen von Kräften, die bei Werkzeugbearbeitung entstehen, zum Indizieren von Zünd- und Dieselmotoren, zur Aufzeichnung von Klopfvorgängen bei Brennstoffverbrennungen in Maschinenzylindern, zur Messung von Schwingungen, von Drehbeschleunigungen, Erschütterungen und Dehnungen, zur Untersuchung von Geschoßdrücken[1]) u. a. Ein piezoelektrischer Indikator besteht im wesentlichen aus zwei Teilen, aus dem Quarzdruckelement, in dem durch die Druckbeanspruchung Ladungen erzeugt werden, und dem Röhrenvoltmeter, das in Verbindung mit Braunscher Röhre oder Schleifenoszillograph eine Registrierung möglich macht. Letzterer Teil ist heute bereits so gut durchkonstruiert[2]), daß sich damit auch unter schweren Versuchsbedingungen gut arbeiten läßt. Dagegen sind alle bisher gebauten Quarzdruckmeßkammern noch unvollkommen und beschränken die Anwendung des piezoelektrischen Verfahrens sehr. Es besteht deshalb dringend das Bedürfnis, Apparate zu besitzen, die geeignet sind, auch unter härtesten Versuchsbedingungen noch einwandfreie Druckdiagramme zu liefern.

In dieser Arbeit sollen nun neue Druckmeßkammern beschrieben werden, die den bisherigen gegenüber große Vorteile besitzen und damit den piezoelektrischen Indikator bedeutend verbessern.

1) J. Kluge und H. E. Linckh, Piezoelektrische Messungen von Druck- und Beschleunigungskräften, VDI. **73**, 1311, 1929 (Nr. 37).

1) J. Kluge und H. E. Linckh, Druckmessung mit piezoelektrischen Kristallen, Archiv f. techn. Messen V, 132/3, September 1932; Anwendungen des piezoelektrischen Meßverfahrens für Gasdruckmessungen, Druckluft **1**, 308–311, 1934 (Nr. 10); Piezoelektrischer Druckindikator für Klopfversuche am Verbrennungsmotor, World Petroleum Congress Nr. 145, Juli 1933. Weitere Literaturhinweise in den angegebenen Arbeiten.

2) Zum Beispiel Quarzindikator der Firma Dr.-Ing. Martin Nier, Dresden; Piezoindikator der Firma Zeiß-Ikon, A.-G., Dresden.

Nachteile der bisherigen Kammerkonstruktionen.

Der Hauptnachteil der bisherigen Quarzdruckmeßkammern, der bisher überhaupt nicht beachtet wurde, besteht darin, daß nicht nur von außen auf die Meßquarze wirkende Drücke, sondern auch alle auf die Kammern wirkende Beschleunigungskräfte im Druckdiagramm wiedergegeben werden. Bei der Untersuchung von Anlagen, bei denen starke Schwingungen auftreten, wie z. B. bei Geschützen, hochtourigen Motoren u. a. wird daher dem Druckdiagramm ein Beschleunigungsdiagramm überlagert. Die Anzeige dieser störenden Beschleunigungen beim Druckdiagramm auszuschalten, ist eine der wichtigsten Forderungen, die an die Druckmeßkammer zu stellen ist. Eine weitere Bedingung ist die, daß die Eigenfrequenz der Anordnung möglichst hoch sein muß, so daß auch sehr schnell verlaufende Druckvorgänge noch richtig aufgezeichnet werden. Dabei ist zwischen der Eigenfrequenz, die durch die Abmessungen der benutzten Meßquarze gegeben ist und der Eigenfrequenz der gesamten Kammer zu unterscheiden. Erstere liegt bei einigen 100000 Hz, letztere hängt außerdem von der Einspannung der Quarze und den dabei verwendeten Massen ab. Als dritte Bedingung verlangt man schließlich von einer Quarzdruckmeßkammer möglichst große Druckempfindlichkeit, so daß auch das Aufzeichnen kleiner Drücke noch möglich ist.

Die Konstruktionen der bisherigen Kammern beruhen alle auf der aus früheren Veröffentlichungen bekannten Anordnung[1]), den Meßquarz gegen eine möglichst starre Wand abzu-

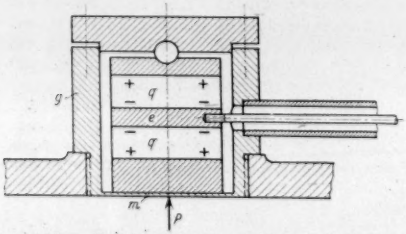


Abb. 1. Druckmeßkammer bisheriger Bauart.
e = Meßelektrode, g = Gehäuse, m = Membran, q = Quarze, p = Meßdruck.

stützen, um dadurch eine große Eigenfrequenz und Druckempfindlichkeit zu erzielen. In Abb. 1 ist eine der üblichen Quarzdruckmeßkammern im Prinzip dargestellt. Der zu messende Druck P wirkt über eine Abschlußmembran m und eine zur günstigen Druckverteilung zwischen Quarz und Membran gelegte Metallelektrode auf die Meßquarze q und stützt sich über den fest mit dem starren Gehäuse g verschraubten Deckel ab. Die zwischen oberer Elektrode und Deckel gelegte Stahlkugel dient dabei zur Zentrierung. Die Meßquarze sind gegenpolig aufeinandergelegt, so daß sich bei Druck die Ladungen beider Quarze addieren. Durch diese Anordnung wird die Mittelelektrode e gleichzeitig gegen das Gehäuse isoliert. Zur Empfindlichkeitserhöhung wird verschiedentlich eine Quarzsäule bis zu 10 Meßquarzen benutzt[1]).

Ist eine Meßdose dieser Anordnung einer Beschleunigung in der Druckrichtung ausgesetzt, so werden die Meßquarze durch ihre eigenen Massenkräfte sowie durch die Massenkräfte der Elektroden beansprucht, was einen Fehlerausschlag im Diagramm hervorruft. Eine solche Kammer hat zwar gute Druckempfindlichkeit, spricht aber ebensogut auf Beschleunigungskräfte an.

Es war daher unser Bestreben, den Einfluß der Massenkräfte auf den gesuchten Meßvorgang zu verkleinern und nach Möglichkeit ganz auszuschließen. Der nächstliegende Weg war der, die Massen der Meßquarze und der Metallelektroden so klein wie möglich zu halten. Eine nach diesen Grundsätzen gebaute Kammer ist in Abb. 2 dargestellt. Hier sind nicht mehr zwei oder mehrere Quarze, sondern nur noch ein Meß-

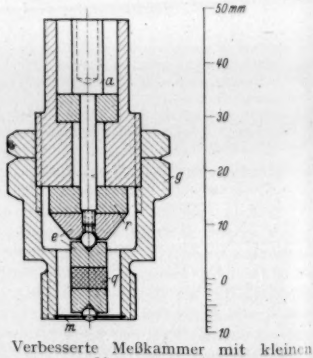


Abb. 2. Verbesserte Meßkammer mit kleinen Massen.
a = Abnahmebuchsen, e = Meßelektrode, g = Gehäuse, m = Membran, q = Meßquarz, r = Ring aus Quarzglas.

quarz q eingebaut. Zur Isolation der Meßelektrode e dient ein Quarzring r. Die Versuche mit dieser Kammer ergaben zwar eine erheblich

1) a. a. O.

1) a. a. O.

kleinere Beeinflussung durch die Massenkräfte, was zunächst im Hinblick auf die mechanische Beanspruchung der Quarze sehr wichtig ist. Andererseits zeigt sich, daß eine Kammer nach Abb. 2 auch grundsätzlich nicht ganz frei von der Beeinflussung durch Massenkräfte sein kann, da sie, abgesehen von der Größe der Massen, im wesentlichen Aufbau der Kammer nach Abb. 1 entspricht.

Neue Bauart der Druckmeßkammer.

Wir gelangten schließlich auf Grund dieser Versuche zu der Erkenntnis, daß der Einfluß der Massenkräfte am einfachsten durch einen vollständig symmetrischen Aufbau der Meßkammer hinsichtlich der Massen und der Widerlager beseitigt werden kann. Eine nach diesen Überlegungen gebaute Kammer ist in Abb. 3 dar-

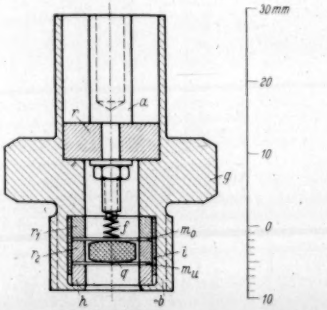


Abb. 3. Meßkammer mit Membranen gleicher Steifigkeit.

a = Abnahmebuchse, b = Börtelung, f = Feder, g = Gehäuse, h = Haltering, i = Isoliermaterial, m_0, m_u = Membranen, q = Meßquarz, r, r_1, r_2 = Ringe aus Quarzglas.

gestellt. Die Kammer enthält praktisch nur noch eine einzige Masse, nämlich die des Meßquarzes q, der zwischen den beiden Membranen m_u und m_0 angeordnet ist. Die Isolationsringe r_1 und r_2 sind aus Quarzglas und der Haltering h aus Metall hergestellt. Bei der Fertigung der Kammer wird das eigentliche aus Quarz und Membrane m_u und m_0 bestehende Element in das Gehäuse g eingesetzt und durch die Börtelung b mit ausreichender Vorspannung zusammengehalten. Die Membran m_0 dient gleichzeitig als Meßelektrode. Zur Messung gelangt dann die Potentialdifferenz zwischen beiden Membranen. Eine weiche Feder f, die keine Druckbeanspruchung des Druckelementes hervorrufen kann, stellt die Verbindung der Meßelektrode m_0 mit der über eine Buchse fest in das Gehäuse eingesetzten Abnahmebuchse a her.

Die grundsätzliche Wirkungsweise einer derartigen Kammer geht aus der folgenden Darstellung hervor. Sind c_u und c_0 die Steifigkeitswerte der beiden Membranen und wirkt auf die Kammer von unten eine äußere Kraft P, so wird diese zum Teil von der Membran m_u und zum Teil von der Membran m_0 aufgenommen, wobei der letztere Anteil durch den Meßquarz q auf m_0 übertragen wird. Da ferner die Steifigkeit des Quarzes gegenüber der der Membranen praktisch als unendlich angesehen werden kann, so erfahren beide Membranen die gleiche Ausbiegung y infolge der äußeren Belastung. $c_u \cdot y$ und $c_0 \cdot y$ ist dann der elastische Widerstand der unteren bzw. der oberen Membran. Demnach gilt die Gleichung

$$P = (c_u + c_0)\, y\,. \tag{1}$$

Der auf den Meßquarz q entfallende und damit zur Messung kommende Kraftanteil ist $P_q = c_0\, y$ oder wegen Gleichung (1)

$$P_q = \frac{c_0}{c_0 + c_u} \cdot P\,. \tag{2}$$

Grundsätzlich anders ist die mechanische Beanspruchung des Meßquarzes durch die Massenkraft Q des Quarzes und damit auch ihre Wirkung auf die piezoelektrische Messung. Die Kraft Q führt wie oben wegen der verhältnismäßig großen Steifigkeit des Quarzes zu einer gleich großen Ausbiegung x der beiden Membranen, d. h. der Abstand zwischen beiden Membranen bleibt bei ihrer Durchbiegung erhalten. Wirkt Q von unten nach oben, so erfährt die obere Seite des Quarzes eine Druckbelastung mit dem Gesamtbetrag $c_0 \cdot x$ und die untere Seite eine Entlastung mit dem Gesamtbetrag $-c_u \cdot x$. Da die Massenkraft längs des Quarzes gleichmäßig verteilt ist, fällt die Beanspruchung des Quarzes vom Betrag $c_0 \cdot x$ auf der Oberseite bis auf $-c_u \cdot x$ auf der Unterseite linear ab. Da ferner beide Quarzhälften verschiedene Polarität haben, so ändern die beiden Membranen ihr Potential infolge der Massenkraft im gleichen Sinn, und die für die Messung in Frage kommende Potentialdifferenz V zwischen beiden Membranen ist proportional $(c_0 - c_u)\, x$. x bestimmt sich aus der Gleichgewichtsbedingung $Q = (c_0 + c_u)\, x$. Also erhält man V aus folgender Gleichung

$$V = \alpha \frac{c_0 - c_u}{c_0 + c_u}\, Q\,, \tag{3}$$

wobei α einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Aus Gleichung (3) gelangt man zunächst zu der Feststellung, daß V für $c_0 = c_u$ Null wird. Damit ist gezeigt, daß Beschleunigungen bei symmetrischem Aufbau der Kammer nach Abb. 3

keinen Einfluß auf die piezoelektrische Messung haben. Andererseits zeigt die Gleichung (2), daß bei gleich großen Steifigkeitswerten c_0 und c_u noch die Hälfte der äußeren Kraft P piezoelektrisch zur Wirkung kommt. Somit bleibt die Druckempfindlichkeit der Meßkammer mit der Bedingung $c_0 = c_u$ immer noch in der Größenordnung wie bei den früheren Kammerausführungen, für die $c_u < c_0$ oder praktisch $c_0 = \infty$ ist. Die Gleichung (3) zeigt ferner, daß die Massenkräfte bei den alten Kammerausführungen ($c_0 = \infty$) in voller Größe zur Wirkung kommen müssen. Diese Folgerung wird noch besonders verdeutlicht in Abb. 4, die den Verlauf der von c_0

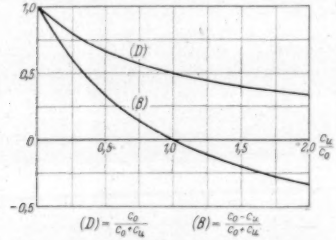


Abb. 4. Druckempfindlichkeit (D) und Beschleunigungsempfindlichkeit (B) der Meßkammer Abb. 3 in Abhängigkeit des Steifigkeitsverhältnisses $\frac{c_u}{c_0}$ der beiden Membranen.

und c_u abhängigen Bruchwerte der Gleichung (2) und (3) zeigt. Man erkennt, daß die Druckempfindlichkeit (D) für alle praktisch vorkommenden Werte c_u/c_0 in der gleichen Größenordnung bleibt. Der Einfluß der Massenkraft (B) dagegen fällt mit zunehmendem c_u/c_0 sehr schnell ab. (B) ist für $c_u = c_0$ Null und wird für $c_u > c_0$ negativ.

Auch über die Eigenfrequenz kann auf Grund vorstehender Überlegungen einiges ausgesagt werden. Die neue Kammer kann in der Druckrichtung zu zwei verschiedenen Schwingungen angeregt werden. Bei der ersten Schwingungsart steht die gesamte Massenkraft des Quarzes im Gleichgewicht mit der elastischen Rückstellkraft der Membranen. Schwingungen dieser Art werden jedoch, wie oben gezeigt, von der Kammer nicht gemessen. Es verbleibt als zweite Schwingungsart die Eigenschwingung des Quarzes, die nur durch seine Abmessungen bedingt ist, und die auch als eigentlich zur Geltung kommende Eigenschwingung der neuen Kammer anzusehen ist. Sie liegt bei den Abmessungen nach Abb. 3 in der Größenordnung von 10^6 Hz und gewährleistet damit eine genaue Aufzeichnung auch von sehr steilen Druckwellen.

Versuchsergebnisse.

Zum Prüfen der oben beschriebenen Quarzdruckmeßkammern wurden möglichst harte Versuchsbedingungen gewählt. Es zeigte sich, daß in einem Preßlufthammer sehr große Beschleunigungen vom Vielfachen der Erdbeschleunigung auftreten. Benutzt wurde ein Preßlufthammer mit Schiebersteuerung[1]). Abb. 5 gibt schematisch die Versuchsanordnung wieder. Die Kammern

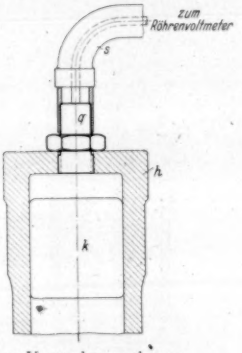


Abb. 5. Versuchsanordnung.
h = Hammergehäuse, k = Kolben, q = Quarzdruckmeßkammer, s = Meßschlauch.

werden fest in den Hammergehäusedeckel hineingeschraubt. Abb. 6 zeigt den Druckverlauf oberhalb des Kolbens, der im Hammergehäuse durch Druckluft hin- und hergetrieben wird. Das Diagramm ist mit einer Kammer nach Abb. 2 aufgenommen. Im Punkte höchsten Druckes (etwa 20 at) beginnt der Schlaghub, d. h. der Kolben befindet sich in seiner oberen Umkehrstellung und beginnt seinen Weg nach unten. Da der Umsteuervorgang des Schiebers noch nicht vollzogen ist, sinkt der Druck zunächst unter den Arbeitsdruck von etwa 6 at. Nachdem durch die Einströmkanäle genügend Luft nachgeströmt ist, nimmt der Druck wieder bis zum Arbeitsdruck von etwa 6 at zu und fällt dann nach Öffnen des Auspuffschlitzes steil auf Atmosphärendruck ab. In diesem Augenblick erfolgt der Schlag. Der Kolben trifft auf den Döpper auf. Im Diagramm erkennt man deutlich eine starke Beschleunigungsspitze b und mehrere abklingende Schwingungen. Im Augenblick des Aufpralles pflanzt sich eine Druckwelle über den Döpper und das Hammergehäuse bis zur

1) Der Hammer wurde der Reichsanstalt entgegenkommenderweise durch Herrn Dir. Haase der Firma Premag AG. zur Verfügung gestellt.

Kammer fort und ruft die heftigen Beschleunigungen hervor. Nach dem Schlag beginnt der Rückhub; der Kolben wird durch Preßluft wieder in die obere Stellung zurückgetrieben; dann beginnt der Vorgang von neuem. Ein mit dieser Kammer aufgenommenes Diagramm gibt also kein eindeutiges Bild über die Druckvorgänge im Innern des Hammers. Nach Zwischensetzen eines Metallstückes wurde die Kammer nach Abb. 2 vom Druckraum abgeschlossen, so daß sie nur auf Beschleunigungen anspricht. Abb. 7 gibt den Beschleunigungsverlauf wieder. Die Aufnahme zeigt trotz der kleinen Massen noch eine große Beschleunigungsempfindlichkeit der Kammer nach Abb. 2.

Das Diagramm der Abb. 8 stellt den Druckverlauf des gleichen Preßlufthammers, mit der verbesserten Druckkammer aufgenommen, dar. Der Kurvenzug ist vollkommen glatt. Diese Kammer zeichnet die Vorgänge unbeeinflußt durch Massenkräfte auf und läßt z. B. bei der Untersuchung von Preßlufthämmern wichtige Schlüsse über die Arbeitsweise der einzelnen Teile im Innern der Hämmer zu.

Wählt man in der Konstruktion nach Abb. 3 die Steifigkeiten der oberen und der unteren Membran nicht genau gleich, so werden durch den Schlag Kammerschwingungen der ersten Art (s. oben) mit verhältnismäßig niedriger Frequenz wirksam. In Abb. 9, die mit einer solchen Kammer aufgenommen ist, erkennt

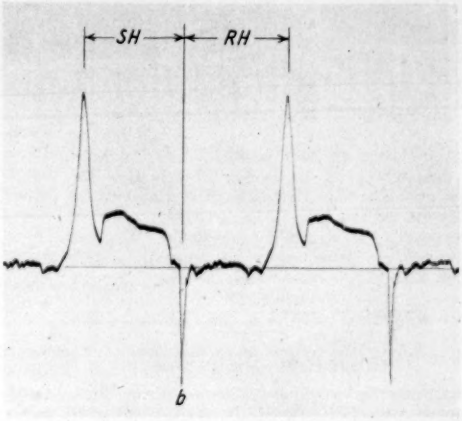


Abb. 6. Druckverlauf im Preßlufthammer mit Beschleunigungsimpulsen, Kammer nach Abb. 2.
SH = Schlaghub, *RH* = Rückhub, *b* = Beschleunigungsimpuls durch den Schlag.

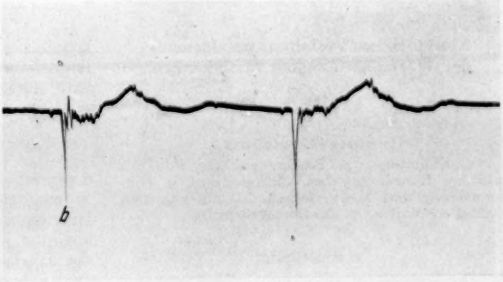


Abb. 7. Beschleunigungsdiagramm des Preßlufthammers. Kammer nach Abb. 2 vom Druckraum abgeschlossen.
b = Beschleunigungsimpuls durch den Schlag.

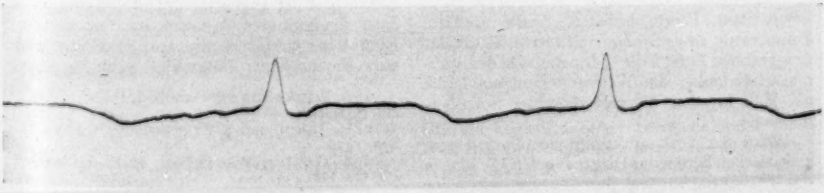


Abb. 8. Druckverlauf im Preßlufthammer. Kammer nach Abb. 3 mit gleichen Membranen.

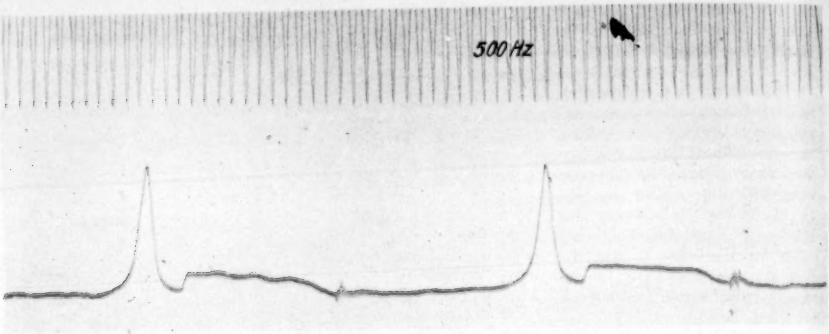


Abb. 9. Druckverlauf im Preßlufthammer. Kammer nach Abb. 3 mit ungleichen Membranen.

man diese Schwingungen. Sie haben eine Frequenz von etwa 4000 Hz.

Weitere Untersuchungen über piezoelektrische Beschleunigungsmesser hoher Eigenfrequenz, über Methoden zur Messung der Eigenfrequenz von Quarzdruckmeßkammern und über die Verbesserung von piezoelektrischen Indikatoren zur Untersuchung von Zünd- und Dieselmotoren sind noch nicht abgeschlossen, und es kann deshalb erst an späterer Stelle darüber berichtet werden.

Berlin-Charlottenburg, 27. November 1936.

(Eingegangen 8. Dezember 1936.)

Ein einfaches Verfahren zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Metallen.

Von Fritz Gabler.

Inhaltsverzeichnis.

1. Einleitung. 2. Bestimmung der Funktion $\alpha(\vartheta)$. 3. Berechnung der Wärmeleitzahl. 4. Meßanordnung und Meßverfahren. 5. Fehlerquellen. 6. Meßergebnisse. 7. Zusammenfassung.

1. Einleitung.

Die Temperaturverteilung in einem Stab vom Durchmesser $2r$ wird bei seitlicher Wärmeabgabe im Beharrungszustand durch die Differentialgleichung

$$\frac{d^2T}{dx^2} - \frac{2\alpha}{kr}(T - T_a) = 0 \qquad (1)$$

beschrieben. Hierin bedeutet T die absolute Temperatur eines Stabquerschnittes, T_a die der umgebenden Luft, k die Wärmeleitzahl des Stabmaterials und α die Wärmeübergangszahl, die ein Maß für den Wärmeverlust der Staboberfläche ist.

Wird der Stab außerdem noch von einem elektrischen Strom der Dichte $i = I/F$ (F: Fläche des Stabquerschnittes) durchflossen, was einer Heizung durch innere Wärmequellen gleichkommt, so lautet, wenn für $T - T_a$, die Übertemperatur des Stabquerschnittes, ϑ geschrieben wird, die Differentialgleichung (1):

$$\frac{d^2\vartheta}{dx^2} - \frac{2\alpha}{kr}\cdot\vartheta + \frac{0{,}239\cdot i^2\cdot\sigma}{k} = 0. \qquad (2)$$

σ ist der spezifische elektrische Widerstand des Stabmaterials. Es ist klar, daß die Lösung der Differentialgleichung (2) verschiedene Formen annimmt, je nach den Voraussetzungen, die über die Wärmeübergangszahl α gemacht werden. [Vgl. z. B. die alte Methode von Despretz[1]) und die Verbesserungen von Jakob und Erk[2]) und Gabler[3]).]

Nusselt konnte mit Hilfe von Ähnlichkeitsbetrachtungen zeigen[4]), daß dieses α für horizontale, frei ausgespannte Drähte (Stäbe), deren Länge groß ist gegen ihren Durchmesser, eine Funktion mehrerer Variablen ist. Den größten Einfluß hat die Übertemperatur des Stabes und sein Durchmesser. Betrachtet man bei einer

1) A. Winkelmann, Handb. d. Phys., 2. Aufl., Bd. 3, S. 451.

2) M. Jakob und S. Erk, Zeitschr. f. Phys. 35, 670, 1926.

3) F. Gabler, Wiener Ber., Math.-Naturwiss. Kl. IIa **140**, 433, 1931.

4) W. Nusselt, Gesundheitsingenieur, H. 42 und 43, 1915.

Versuchsreihe nur Stäbe eines bestimmten Durchmessers, so fällt der zweite Einfluß fort. Die Abhängigkeit von den anderen Variablen (der Zähigkeit, dem spezifischen Gewicht, der absoluten Temperatur und der Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Gases, sowie der Erdbeschleunigung) ist gering, und man überzeugt sich leicht davon, daß sie vollkommen vernachlässigbar ist, soferne eine Versuchsreihe nur unter annähernd denselben Bedingungen durchgeführt wird[1]). Die Wärmeübergangszahl ist dann eine Funktion von ϑ allein:

$$\alpha = \alpha(\vartheta), \tag{3}$$

welche, wie sofort gezeigt werden wird, experimentell bestimmt werden kann.

2. Bestimmung der Funktion $\alpha(\vartheta)$.

Hält man die Enden eines Stabes auf bestimmter Übertemperatur, so ist der Tempera-

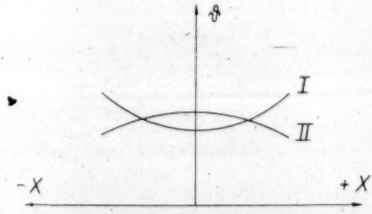


Fig. 1. Temperaturverteilung in einem Stab. Bei I: Außenheizung allein; bei II: Innenheizung allein.

turverlauf, wenn man von einer Heizung durch innere Wärmequellen absieht, aber seitliche Wärmeabgabe zuläßt, im wesentlichen durch die Kurve I der Fig. 1 wiedergegeben; sie verläuft konvex zur x-Achse. Heizt man hingegen denselben Stab nur mit inneren Wärmequellen und unterdrückt die seitliche Ableitung, so gibt die Kurve II den Temperaturverlauf schematisch wieder; sie verläuft im Gegensatz zu I konkav zur x-Achse[2]). Es erscheint naheliegend, zu versuchen, durch geeignete Kombination der Fälle I und II die Temperaturverteilungskurve zur Geraden zu machen; denn dann muß sich die Wärmeübergangszahl leicht aus der durch den elektrischen Strom zugeführten Wärmemenge berechnen lassen. Dies ist nun, wie die Differentialgleichung (2) zeigt tatsächlich möglich. Die Bedingung hiefür lautet

$$\alpha = \frac{0{,}239\, i^2 \sigma r}{2\vartheta}, \tag{4}$$

1) Vgl. z. B. Gröber, Wärmeübertragung, Berlin, J. Springer, 1928.

2) Siehe W. Jaeger und H. Dießelhorst, Wiss. Abh. der PTR., Berlin 1900.

da dann für jedes x $\frac{d^2\vartheta}{dx^2} = 0$ ist. Es findet in axialer Richtung keine Wärmeleitung statt; für jedes Längenelement des Stabes ist die im Innern durch den elektrischen Strom erzeugte Wärmemenge gleich der an der Oberfläche abgegebenen.

Zur Einstellung dieser Temperaturverteilung hält man die Stabenden auf der gewünschten Übertemperatur ϑ und verändert die Innenheizung so lange, bis die Temperatur des Stabes in axialer Richtung konstant ist. Werden Übertemperatur und Stromdichte passend verändert, so läßt sich nach Gleichung (4) leicht die Abhängigkeit der Wärmeübergangszahl α von der Übertemperatur punktweise bestimmen.

3. Berechnung der Wärmeleitzahl.

Wir wollen nunmehr die Differentialgleichung (2) für den allgemeinen Fall integrieren, daß nicht nur α, sondern auch der spezifische elektrische Widerstand σ von der Temperatur abhängt. Setzen wir für den Augenblick $\frac{2}{r} = p$ und $0{,}239 \cdot i^2 = q$, so geht (2) in die nicht lineare Differentialgleichung 2. Ordnung

$$\frac{d^2\vartheta}{dx^2} = \frac{1}{k}\left[p \cdot \alpha(\vartheta) \cdot \vartheta - q \cdot \sigma(\vartheta)\right] \tag{5}$$

über, die durch die Transformation

$$\frac{d\vartheta}{dx} = \left(\frac{dx}{d\vartheta}\right)^{-1}; \quad \frac{d^2\vartheta}{dx^2} = -\frac{d^2x}{d\vartheta^2} \cdot \left(\frac{dx}{d\vartheta}\right)^{-3}$$

in die Form

$$\frac{d\left(\frac{dx}{d\vartheta}\right)}{\left(\frac{dx}{d\vartheta}\right)^3} = \frac{1}{k}\left[q \cdot \sigma - p \cdot \alpha \cdot \vartheta\right] d\vartheta$$

gebracht wird. Einmalige Integration liefert

$$\frac{d\vartheta}{dx} = \sqrt{c_1 + \frac{2}{k}\int (q\sigma - p\alpha\vartheta)\, d\vartheta}, \tag{6}$$

worin c_1 eine Integrationskonstante ist, und nochmalige Integration ergibt

$$\int dx = \int \frac{d\vartheta}{\sqrt{c_1 + \frac{2}{k}\int (q\sigma - p\alpha\vartheta)\, d\vartheta}}. \tag{7}$$

Um die angeschriebenen Integrale unter dem Wurzelzeichen tatsächlich ausführen zu können, müssen spezielle Ausdrücke für σ und α eingesetzt werden. σ wird sich wohl immer im entsprechenden Intervall durch ein Polynom dritten

Grades, $\sigma = \sigma_0 + \sigma_1\vartheta + \sigma_2\vartheta^2 + \sigma_3\vartheta^3$, mit hinreichender Annäherung darstellen lassen, während später gezeigt wird, daß α durch ein Polynom zweiten Grades, $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1\vartheta + \alpha_2\vartheta^2$, sehr genau wiedergegeben wird. Setzt man die Ausdrücke in Gleichung (6) und (7) ein, so ergibt sich unter Benützung der Abkürzungen

$$A = 0{,}239 \cdot i^2 \cdot \frac{\sigma_3}{2} - \frac{\alpha_2}{r},$$

$$B = 0{,}239 \cdot i^2 \cdot \frac{2\sigma_2}{3} - \frac{4\alpha_1}{3r},$$

$$C = 0{,}239 \cdot i^2\sigma_1 - \frac{2\alpha_0}{r},$$

$$D = 0{,}239 \cdot i^2 \cdot 2\sigma_0,$$

sowie $R(\vartheta) = A\vartheta^4 + B\vartheta^3 + C\vartheta^2 + D\vartheta + K$, worin K eine Integrationskonstante ist

$$\frac{d\vartheta}{dx} = \sqrt{\frac{R(\vartheta)}{k}} \qquad (6')$$

und

$$\int_{x_1}^{x_2} dx = \sqrt{k}\int_{\vartheta_{x_1}}^{\vartheta_{x_2}} \frac{d\vartheta}{\sqrt{R(\vartheta)}}. \qquad (7')$$

$\int_{\vartheta_{x_1}}^{\vartheta_{x_2}} \frac{d\vartheta}{\sqrt{R(\vartheta)}}$ ist ein elliptisches Integral 1. Art.

Nun folgen die Randbedingungen für den Stab der Länge $2L$. Die Temperatur werde in der Mitte ($x = 0$) und an beiden Enden gemessen. Den allgemeinen Fall, daß die Temperatur an beiden Enden verschieden ist, wollen wir ausscheiden, da er für die numerische Auswertung zu umständlich ist, und wenden uns sofort dem symmetrischen Fall zu (um so mehr, als er mühelos realisiert werden kann), dessen Randbedingungen für

$$x = 0, \qquad \vartheta = \vartheta_0,$$

$$x = 0, \qquad \frac{d\vartheta}{dx} = 0,$$

$$x = L, \qquad \vartheta = \vartheta_L$$

lauten. Mit der ersten und zweiten Bedingung folgt aus Gleichung (6')

$$R(\vartheta_0) = 0, \qquad (8)$$

woraus die Integrationskonstante K berechnet wird. Mit der ersten und dritten Randbedingung ergibt sich sodann aus Gleichung (7')

$$L = \sqrt{k}\int_{\vartheta_0}^{\vartheta_L} \frac{d\vartheta}{\sqrt{R(\vartheta)}}. \qquad (9)$$

Der Zahlenwert des Integrals wird den Tabellen für die Legendresche Normalform des elliptischen Integrals[1]) entnommen. Diese erhält man durch eine einfache Transformation aus $\int_{\vartheta_0}^{\vartheta_L} \frac{d\vartheta}{\sqrt{R(\vartheta)}}$, die in der Literatur[2]) so ausführlich dargestellt ist, daß man hier nicht darauf einzugehen braucht.

Aus Gleichung (9) wird schließlich die Wärmeleitzahl k berechnet.

4. Meßanordnung und Meßverfahren.

Der vergoldete und hochglanzpolierte Versuchsstab 1 (vgl. Fig. 2) von 8 mm Durchmesser, mit einer Gesamtlänge von etwa 50 cm und einer freien Meßlänge von 30 cm, ist beiderseits in je

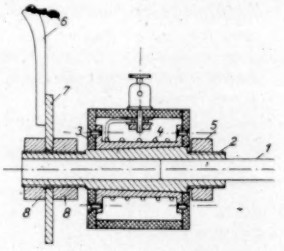


Fig. 2. Stabende mit Außenheizung.

ein konisches Messingstück 2 eingelötet; auf jedes dieser Messingstücke paßt ein Hohlkonus 3, in dessen Inneres eine elektrische Heizwicklung 4 eingebaut ist. Eine Abdrückmutter 5 erlaubt bequemes Abnehmen des Hohlkonus. Die Stromzuführung zum Stab erfolgt durch hochflexible Kupferlitzen 6, deren Polschuh 7 am äußersten Stabende zwischen zwei Muttern 8 eingeklemmt ist. Die ganze Anordnung ist zum Schutz gegen zufällige Luftströmungen in einiger Entfernung von Seitenwänden umgeben; die gegenseitige Lage von Stab, Tisch und Wänden ist zwecks guter Reproduzierbarkeit genau festgelegt.

In der Stabmitte und bei $\pm$ 15 cm wird die Temperatur mit Kupfer-Konstantanthermoelementen gemessen, die in 0,3 mm weiten und 4 mm tiefen Bohrungen untergebracht sind. Sie müssen sehr sorgfältig (mit Lack) isoliert, nur an der äußersten Spitze der Schweißperle mit metallischem Kontakt, in den Stab eingegossen

1) E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln, 2. Aufl. B. G. Teubner, Leipzig 1933.

2) E. Pascal, Repertorium der höheren Mathematik, Bd. I/2, S. 825. B. G. Teubner, Leipzig und Berlin 1922. Die notwendige Zerlegung von $R(\vartheta)$ in seine vier Wurzeln ist sehr einfach, da, wie Gleichung (8) zeigt, eine von ihnen — nämlich ϑ_0 — schon bekannt ist.

werden (Woodsches Metall). Führt man die Thermoelementdrähte blank ein, so kann es vorkommen — wenn die Drähte die Wand des Loches an zwei Stellen berühren, die nicht das gleiche Potential haben —, daß man einen durch den Heizstrom verursachten Spannungsabfall neben der Thermokraft mitmißt. Ferner ist es, um Wärmeableitung zu vermeiden, unerläßlich, die Drähte noch ein bis zweimal um den Stab zu wickeln. Die Thermokraft wird an einem Wolffschen Kompensationsapparat nach Dießelhorst gemessen, so daß eine Meßgenauigkeit von rund 0,01° Temperaturdifferenz erreicht wird.

Die Messung der Wärmeübergangszahl geschieht zweckmäßig an einem schlechten Elektrizitätsleiter (z. B. einer Nickellegierung), da dann schon kleine Stromstärken zur Stabheizung genügen. Natürlich muß von diesem Material der spezifische Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur gesondert bestimmt werden. Im vorliegenden Fall geschah dies durch Vergleich der Spannungsabfälle am Versuchsstab und einem mit ihm in Reihe geschalteten Normalwiderstand. Mit den erhaltenen Werten wird zunächst σ als Funktion der absoluten Temperatur T nach den Regeln der Ausgleichsrechnung als Polynom dritten Grades dargestellt. Daraus kann dann $\sigma(\vartheta)$ für verschiedene Außentemperaturen berechnet werden.

Ist nach dem in Abschnitt 2 beschriebenen Vorgang die Wärmeübergangszahl für verschiedene Temperaturen bestimmt, so wird die Funktion $\alpha(\vartheta)$ nach der Ausgleichsrechnung durch ein Polynom zweiten Grades dargestellt. (Damit die Angleichung möglichst gut ist, wird man ein Intervall von etwa 15° nicht überschreiten.) Derart ist gewissermaßen die „Instrumentenkonstante" bestimmt; ihre Aufnahme ist übrigens, wegen der genauen Einstellung auf Temperaturgleichheit längs des Stabes, sehr zeitraubend.

Um nach Gleichung (9) die Wärmeleitzahl k zu berechnen, wird eine beliebige andere, aber auch symmetrische Temperaturverteilung eingestellt. Hierbei hat man es in der Hand, das Temperaturgefälle und die Übertemperatur durch geeignete Wahl von Außen- und Innenheizung einzustellen. Für die Messung von k bei normaler Temperatur und nicht allzu schlechten Wärmeleitern wird man sogar $I = o$ nehmen können, was natürlich die Rechenarbeit außerordentlich abkürzt.

5. Fehlerquellen.

a) Einfluß der Strahlung.

Der Wärmeverlust durch Strahlung tritt, besonders bei kleinen Temperaturdifferenzen, gegen den Verlust durch Leitung und Konvektion stark zurück. (Bei 20° Übertemperatur beträgt er etwa $2^1/_2$ Proz. des Gesamtverlustes.) Immerhin wollen wir den Einfluß der Strahlung, der zunächst in Gleichung (5) nicht berücksichtigt erscheint, näher untersuchen.

Bezeichnet man mit ϱ die Strahlungskonstante, so lautet die Differentialgleichung die auch die Strahlungsverluste einbezieht

$$\frac{d^2T}{dx^2} = \frac{1}{k}\left[p \cdot \alpha(T - T_a) + p \cdot \varrho(T - T_a)^4 - q \cdot \sigma(T)\right]. \tag{10}$$

Ihre exakte Integration ist wohl möglich und führt auf ein hyperelliptisches Integral, dessen zahlenmäßige Auswertung aber für ein Meßverfahren zu umständlich ist.

Die Gleichung (10) ergibt umgeformt und mit α als Polynom eingesetzt

$$\frac{d^2\vartheta}{dx^2} = \frac{p \cdot \vartheta}{k}\left[(\alpha_0 + 4\varrho T_a^3) + (\alpha_1 + 6\varrho T_a^2)\vartheta + (\alpha_2 + 4\varrho T_a)\vartheta^2 + \vartheta^3\right] - \frac{q \cdot \sigma(\vartheta)}{k}. \tag{11}$$

Der Inhalt der eckigen Klammer ist nur eine Funktion von ϑ allein, wenn die Ausdrücke in den runden Klammern konstant sind. Dies ist aber um so eher der Fall, je kleiner ϱ und je unveränderlicher T_a ist. Bei vergoldeter und hochglanzpolierter Oberfläche darf T_a um $\pm 10°$ schwanken um die Ausdrücke in den runden Klammern bis auf wenige Promille konstant zu halten. Dies bedeutet praktisch keine Beschränkung in den Versuchsbedingungen, während dadurch die Gleichungen (11) und (5) formal übereinstimmen. An Stelle von $\alpha(\vartheta)$ steht jetzt der Ausdruck in der eckigen Klammer als Faktor, was aber, bei der empirischen Bestimmung nach Abschnitt 2 keine wesentliche Änderung bedeutet. Der Strahlungsanteil am Wärmeverlust wird also nach dem beschriebenen Verfahren mit großer Annäherung erfaßt.

b) Radiales Temperaturgefälle.

Die Temperaturdifferenz D zwischen Oberfläche und Achse des Stabes ist für eine bestimmte (mittlere) Übertemperatur durch $D = \frac{\alpha \cdot \vartheta \cdot r}{2k}$ gegeben. Diese Formel gilt allerdings streng nur für Stäbe mit ausschließlich

radialem Temperaturgefälle, doch erlaubt sie auch in unserem Fall eine Abschätzung, ob und wie weit eine Korrektur der vom Thermoelement angezeigten Temperatur nötig ist.

6. Meßergebnisse.

Das Verfahren wurde an zwei Versuchsstäben, Kupfer und Nickel mit etwas Kupferzusatz, erprobt.

Der Verlauf der Funktion $\alpha\,(\vartheta)$ wurde zwischen 10 und 25° Übertemperatur aufgenommen und durch

$$\alpha(\vartheta) = 1{,}632 \cdot 10^{-4} + 4{,}270 \cdot 10^{-6} \cdot \vartheta - 4{,}400 \cdot 10^{-8} \cdot \vartheta^2 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sek}^{-1} \cdot {}^\circ\text{C}^{-1}$$

dargestellt. Die Temperatur der umgebenden Luft war hierbei etwa 15° C.

Die Bestimmung der Wärmeleitzahl geschah bei den Metallen ohne Innenheizung, weil die Übertemperatur innerhalb der Grenzen von 10 und 25° blieb. (Kupfer: 10–15°; Nickellegierung: 12–25°.) Der Beharrungszustand war beim Kupfer praktisch nach 3, bei der Nickellegierung nach etwa 8 Stunden erreicht. Das Mittel aus je 8 Einzelmessungen ergab bei:

Kupfer:

$k = (0{,}915 \pm 0{,}007)$ cal · cm^{-1} · sek^{-1} · °C^{-1}.

Nickellegierung:

$k = (0{,}157 \pm 0{,}002)$ cal · cm^{-1} · sek^{-1} · °C^{-1}.

7. Zusammenfassung.

Es wird die Integration der Differentialgleichung der Wärmeleitung bei seitlicher Wärmeabgabe und Heizung durch innere Wärmequellen für den Beharrungszustand angegeben, wobei die Temperaturabhängigkeit der Wärmeübergangszahl und des spezifischen elektrischen Widerstandes berücksichtigt wird. Hierauf ist eine Methode zur Messung der Wärmeübergangszahl und der Wärmeleitfähigkeit k von Metallen gegründet, die eine Genauigkeit von rund 1 Proz. erreicht, da auch die Wärmeverluste durch Abstrahlung mit großer Annäherung erfaßt werden. Die Methode, die an Kupfer und Nickelstäben erprobt wurde, eignet sich auch zur Messung der Wärmeleitfähigkeit bei höheren Temperaturen.

Wien, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 10. Oktober 1936.)

Eine Methode zur Messung des augenblicklichen Radongehaltes der Freiluft in der Nähe des Erdbodens und der vertikalen Radonverteilung in der Atmosphäre.

Von Walter Kosmath.

Die luftelektrische Forschung benötigt einfache transportable Verfahren, die nicht nur zur Messung des augenblicklichen Radongehaltes der Freiluft in der Nähe des Erdbodens, sondern auch bei Flugzeugaufstiegen und Ballonfahrten zum experimentellen Studium der vertikalen Radonverteilung in der Atmosphäre brauchbar sind. In dieser Arbeit wird ein solches Verfahren angegeben, das alle Forderungen, denen eine solche Methode genügen soll, erfüllen dürfte.

Zunächst wird die Altluft aus einem zylindrischen druckfesten Gefäß aus rostfreiem Stahlblech mit einem Volumen von 15 Liter, dem Auffangkessel, der mit einem Metallmanometer und einem Nadelventil versehen ist, verdrängt, indem man mit einer Autopumpe an der gewählten Beobachtungsstelle bei geöffneten Hähnen H_1 und H_2, von denen H_1 am oberen Rand und H_2 am Boden des Auffangkessels angeschraubt sind, 3 Minuten lang Freiluft durch den Kessel hindurchpumpt, oder die Altluft aus dem Kessel mit einer Ölpumpe mit Handantrieb heraussaugt und darauf Freiluft einströmen läßt. Dann wird der Kessel mit Freiluft bis zu einem Druck von 4–5 Atmosphären mit der Autopumpe in 2–3 Minuten vollgepumpt. Hierauf läßt man aus dem Kessel die aufgefangene Freiluft mit einer Geschwindigkeit von 0,7 Liter in der Minute durch 2 hintereinander geschaltete 30 cm lange Kokosnußkohlesäulen mit einem Durchmesser von 1,5 cm bis zum Druckausgleich ausströmen. Eine Trockenvorlage trocknet den Luftstrom, bevor er in den Kohlesäulen vollständig entemaniert wird. Die Stromstärke wird mit dem Nadelventil reguliert und aus dem Rückgang des Manometerzeigers festgestellt. Das Ausströmen der Freiluftprobe aus dem Kessel dauert 1 bzw. 1,5 Stunden.

Das in den 2 Kohlesäulen aus dem ausgeströmten Freiluftvolumen von 45 bzw. 60 Liter adsorbierte Radon wird dann durch Glühen der beiden Kohlesäulen in die evakuierte Meßkammer einer bereits in früheren Arbeiten beschriebenen empfindlichen elektrometrischen Anordnung aufgefangen und hierauf im radioaktiven Gleichgewicht in der Differentialschaltung nach V. F. Heß gemessen. Da die Meßkammer nach dem Glühen der Kohle mit entemanierter staubfreier und trockener Freiluft

vollgefüllt wird, so muß auch die Kompensationskammer des Meßapparates mit radonfreier trockener und staubfreier Freiluft gefüllt werden.

Die Kohlesäulen mit dem Radon aus der Freiluftprobe müssen nicht sofort nach der Adsorption elektrometrisch verarbeitet werden, sondern es kann dies auch nach 1, 2 oder mehr Tagen im Laboratorium durchgeführt werden.

Verwendet man mehrere Kohlesäulen, so kann man am Beobachtungstag alle 2 Stunden eine Luftprobe entnehmen und gleich danach an der Beobachtungsstelle das Radon aus den Luftproben in je 2 Kohlesäulen adsorbieren. Am nachfolgenden Meßtag werden dann die Kohlesäulen im Laboratorium in kurzer Zeit elektrometrisch verarbeitet, wenn man mit mehreren Meßkammern arbeitet.

Bei Flugzeugaufstiegen zum Studium der vertikalen Radonverteilung in der Atmosphäre muß man mehrere evakuierte Auffangkessel mit einem Volumen von etwa 50 Liter gleichzeitig mitführen, um bei jedem Aufstieg in verschiedenen Höhenlagen Luftproben entnehmen zu können, in denen eine zur Messung genügende Radonmenge enthalten ist.

Das hier beschriebene transportable Verfahren dürfte sich bei vielen Radonfragen der Atmosphäre bewähren.

Literaturverzeichnis.

Hilde Rößner, Min. Petrogr. Mitt. **44**, 495, 1933.
P. Reginald Zupancic, Terr. Mag. **39**, 33, Nr. 1, 1934.
Walter Kosmath, Gerl. Beitr. z. Geophys. **25**, 95, 1930; **27**, 42, 1930; **40**, 226, 1933; **43**, 258, 1934.
Walter Kosmath, Sitzg. d. Math.-Naturw. Kl. vom 9. Mai 1935, Akad. Anzeiger Nr. 12, S. 1.
Walter Kosmath und Otto Gerke, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, Math.-Naturw. Kl. Abt. IIa, Bd. 144, H. 5 und 6, S. 339, 1935.
Walter Kosmath, Archiv f. Hygiene u. Bakteriologie, München, Bd. 114, H. 2, S. 75, 1935.
Alfred Weber, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, Math.-Naturw. Kl. Abt. IIa, Bd. 145, H. 3 und 4, S. 163, 1936.

Laa an der Thaya, Niederösterreich, Bundesrealgymnasium.

(Eingegangen 17. Dezember 1936.)

BERICHTE.

Rotationsschwingungen mehratomiger Moleküle im photographischen Ultrarot.

Von H. Verleger.

Die Untersuchung des Rotationsschwingungsspektrums eines mehratomigen Moleküls vermag in den meisten Fällen eine klare Entscheidung über die Frage nach der geometrischen Struktur des Moleküls zu geben. Außer der geometrischen Anordnung der Atome sind die Kernabstände, Valenzwinkel und Trägheitsmomente die wichtigsten Faktoren, die sich auf diese Weise eindeutig festlegen lassen. Die Erforschung mehratomiger Moleküle ist auch heute noch in vollem Fluß und hat durch die Entdeckung des Wasserstoffisotopes ein neues, äußerst wichtiges Hilfsmittel gefunden. Einen experimentellen Fortschritt bedeutet die Herstellung der neuen Agfa-Infrarotplatten, insbesondere der Plattensorte 1050, mit der es gelingt, in ein bisher photographisch nicht zugängliches Ultrarotgebiet vorzudringen. Damit stehen uns neben den erst wenige Jahre alten Untersuchungsmethoden des Ramaneffektes, der Elektronen- und Röntgeninterferenzen an Gasen und der Kerreffektmethodik diese Ergebnisse zur Verfügung, die uns dann erlauben, die mit den üblichen thermischen Ultrarotmethoden erzielten Resultate zu prüfen, zu erweitern und zu ergänzen.

Strukturuntersuchungen im photographischen Ultrarot können mit Erfolg nur an gasförmigen Substanzen ausgeführt werden, denn die Rotationslinien bei Flüssigkeiten sind so verbreitert, daß sie selbst mit den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln nicht mehr aufzulösen sind. Ramanuntersuchungen mit großer Dispersion an Gasen sind wegen der großen Belichtungsdauer selten, so daß zur Bestimmung der Molekülkonstanten aus Spektren hauptsächlich auf die Ergebnisse der Ultrarotforschung, insbesondere der Ultrarotforschung im photographischen Gebiet zurückgegriffen werden muß.

Seit dem Erscheinen des Meckeschen (1) Artikels im Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik sind viele wertvolle Ergebnisse über die Struktur einfacher wasserstoffhaltiger Moleküle veröffentlicht worden, über die in der vorliegenden zusammenfassenden Darstellung berichtet werden soll.

Betrachten wir zunächst ein Molekül, das aus n punktförmig gedachten Atomen besteht, so hat ein solches System $3n$ Freiheitsgrade, da sich jedes Atom in drei Richtungen unabhängig bewegen kann. Drei dieser Freiheitsgrade entsprechen je einer gemeinsamen starren Translation, drei weitere einer starren Rotation. Beim

linearen Molekül allerdings sind nur zwei Rotationen vorhanden, da ja die Rotation um die Verbindungslinie wegfällt. Es bleiben also $3n-6$ innere Freiheitsgrade übrig, die je einer Atomschwingung gegeneinander entsprechen. Dem linearen Molekül kommen nur $3n-5$ Freiheitsgrade zu. Jedes Molekül hat also höchstens $3n-6$ bzw. $3n-5$ Eigenschwingungen. Diese Zahl kann aus Symmetriegründen, wenn einige Frequenzen zusammenfallen, unterschritten werden. Legen wir nun ein dreiatomiges lineares und symmetrisches Molekül zugrunde, so können vier Grundschwingungen auftreten, wovon zwei aktiv sind, d. h. es wird Strahlung von derselben Frequenz, wie die Eigenfrequenz stark absorbiert und wovon eine inaktiv ist, d. h. die Strahlung wird an den Stellen der Eigenfrequenzen nicht absorbiert. Die vierte Grundschwingung ist entartet, sie fällt mit der dritten zusammen. Ein nichtlineares dreiatomiges Molekül muß drei Eigenschwingungen aufweisen, die alle aktiv sind. Kennt man die Grundschwingungen eines Moleküls mit ausreichender Genauigkeit, so lassen sich die Kombinationsschwingungen meistens deuten.

Die Rotationsschwingungsspektren entstehen in Absorption durch Übergang des Moleküls vom schwingungslosen Zustand zu höheren Schwingungszuständen des Elektronengrundzustandes. Sind in einem mehratomigen Molekül Wasserstoffatome enthalten, so sind die Übergänge zum dritten und vierten Schwingungszustand der Valenzschwingungen im photographisch zugänglichen Ultrarotgebiet zu suchen. Gelingt es, die Feinstruktur einer solchen Rotationsschwingungsbande aufzulösen, so gestattet die Analyse dieser Bande die Bestimmung der wichtigsten Molekülkonstanten.

Sind in einem mehratomigen Molekül die einzelnen Atome linear auf einer Geraden angeordnet, so ist die Rotationsenergie F (cm^{-1}) eines solchen Systems wie bei einem zweiatomigen Molekül gegeben durch den Ausdruck

$$F = BJ(J+1). \qquad (1)$$

Hierin bedeuten J die Rotationsquantenzahl, B den Faktor $\frac{h}{8\pi^2 cI}$ und I das Trägheitsmoment des Moleküls.

Erfolgt die Schwingung der einzelnen Atome in Richtung der Figurenachse (Valenzschwingung), so besteht die Feinstruktur der Rotationsschwingungsbande entsprechend den Auswahlregeln $\Delta J \pm 1$ aus einer einfachen Serie von Linien, einem P- und einem R-Zweig, die durch eine Nullücke voneinander getrennt sind. Wir bezeichnen eine solche Bande als $\parallel$-Bande.

Schwingt das Moment senkrecht zur Figurenachse (Deformationsschwingung), so ist neben $\Delta J = \pm 1$ auch $\Delta J = 0$ erlaubt. An Stelle der Nullücke tritt nun eine weitere Serie von Linien, der Q-Zweig. Eine solche Bande wird als $\perp$-Bande bezeichnet. Die Feinstruktur der Bande läßt also eine Aussage über Valenz- oder Deformationsschwingung zu, je nachdem ein Q-Zweig beobachtet wird oder nicht.

Umgekehrt kann aus dem Auftreten einer solchen einfachen Bandenstruktur sofort geschlossen werden, daß in dem untersuchten Molekül die Atome linear auf einer Geraden angeordnet sind. Aus dem Abstand der einzelnen Linien läßt sich dann direkt $2B$ und damit das Trägheitsmoment I des Moleküls bestimmen. Aus diesem Trägheitsmoment kann allerdings nun nicht der Kernabstand der einzelnen Atome berechnet werden, weil ja bei einem solchen mehratomigen Molekül im allgemeinen mehrere verschiedene Kernabstände vorhanden sind. Erst die Untersuchung eines isotopen Moleküls ermöglicht auch die eindeutige Festlegung der Einzelkernabstände.

Bei symmetrischen Molekülen, wie z. B. XYX, aber nicht bei unsymmetrischen, wie XXY, besitzen die geraden und ungeraden Rotationszustände verschiedene statistische Gewichte, die von der Größe der Kernspins der Atome abhängig sind und die sich in einem Intensitätswechsel der einzelnen Rotationslinien äußern. Ist der Kernspin der Außenatome Null, dann fällt jede zweite Rotationslinie aus. Diese Erscheinung kann als Beweis für den symmetrischen Charakter des Moleküls dienen.

Neben den linearen Molekülen sollten noch diejenigen Moleküle ein verhältnismäßig einfaches Spektrum ergeben, die symmetrische Kreisel sind, d. h. bei denen zwei Trägheitsmomente gleich groß sind, während das dritte davon verschieden ist. Die Trägheitsmomente um die Hauptträgheitsachsen seien mit I_A, I_B und I_C bezeichnet. I_B ist also gleich I_C, während I_A davon verschieden ist.

Die Rotationsenergie eines solchen Systems ist durch den Ausdruck

$$F = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \qquad (2)$$

gegeben, wo

$$A = \frac{h}{8\pi^2 cI_A}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 cI_B}$$

ist. Die Quantenzahl J entspricht dem Gesamtdrehimpuls, die Quantenzahl K dem Eigendrehimpuls um die Kreiselachse.

Schwingt das elektrische Moment parallel zur Kreiselachse, so haben wir das Spektrum

einer ∥-Schwingung zu erwarten, für die nach D. M. Dennison (2) die Auswahlregeln $\Delta K = 0$ und $\Delta J = 0, \pm 1$ Gültigkeit haben sollten. Es resultiert also eine einfache Bande mit einem starken Q-Zweig und einem P- und R-Zweig aus äquidistanten Linien. Die Intensität des Q-Zweiges hängt vom Verhältnis der beiden Trägheitsmomente ab. Die Linien dieses Zweiges folgen so dicht aufeinander, daß mit den vorhandenen experimentellen Hilfsmitteln eine Auflösung nur schwer möglich ist.

Für das Spektrum einer ⊥-Schwingung, bei der das elektrische Moment senkrecht zur Kreiselachse schwingt, gelten wieder nach Dennison (2) die Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$ und $\Delta K = \pm 1$. Das von J und K abhängige Rotationsschwingungsspektrum einer ⊥-Schwingung läßt sich als eine Reihe sich überlagernder Einzelbanden auffassen, deren Struktur wesentlich komplizierter ist als die einer ∥-Schwingung. Es treten zwei Serien von „Linien" entsprechend $K = -1$ (P-Zweig) und $K = +1$ (R-Zweig) auf, die aber jetzt ohne Nullücke aneinanderschließen, da ja K^2 und nicht K $(K + 1)$ in dem Ausdruck für die Rotationsenergie eines solchen Systems enthalten ist. Jede dieser „Linien" stellt nun aber wegen der verschiedenen möglichen Werte von J noch eine Bande für sich mit P-, Q- und R-Zweig entsprechend den drei Werten $\Delta J = -1$, $\Delta J = 0$ und $\Delta J = +1$ dar. Hierbei fallen die Linien des Q-Zweiges nahezu zusammen und ergeben eine Stelle intensivster Absorption. Durch Überlagerung aller Teilbanden erhält man dann eine Reihe von intensiven äquidistanten Linien, die von den Q-Zweigen der Teilbanden gebildet werden. Die Entstehung einer solchen ⊥-Bande soll in der folgenden Fig. 1 gezeigt werden.

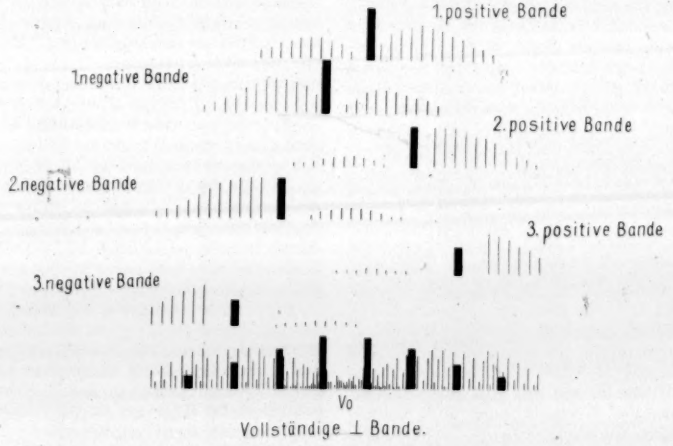


Fig. 1. Schema des Rotationsschwingungsspektrums einer ⊥-Schwingung beim symmetrischen Kreisel.

In der Abbildung sind die Einzelbanden mit P-, Q- und R-Zweig untereinander gezeichnet. Außerdem ist angedeutet, daß wegen der Beziehung $J_0 \leqq J$ in der Nähe des Q-Zweiges einige Feinstrukturlinien ausfallen. Das unterste Bild zeigt dann die Überlagerung aller Teilbanden. Die Feinstruktur verwischt sich zu einem mehr oder weniger unregelmäßigen kontinuierlichen Untergrund, aus dem sich die Q-Linien in gleichen Abständen herausheben.

Das Trägheitsmoment I_B um eine Achse senkrecht zur Symmetrieachse ergibt sich am einfachsten aus dem Linienabstand einer ∥-Bande

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 I_B} \qquad (3)$$

Die Festlegung des Trägheitsmomentes I_A um die Kreiselachse gestaltet sich wesentlich schwieriger. I_A läßt sich einmal aus dem Abstand der Q-Zweige einer ⊥-Bande nach der Gleichung

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2}\left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right) \qquad (4)$$

berechnen. Auf Grund von Intensitätsmessungen muß dann zwischen den zwei Lösungen entschieden werden, die zu jedem Absolutwert $\left|\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right|$ gehören. Nach Rademacher und Reiche (3) können die beiden Trägheitsmomente allein aus der Intensitätsverteilung innerhalb einer ∥- oder ⊥-Bande einzeln bestimmt werden, da diese die Verteilung über die einzelnen Zustände bestimmen. Wie Gerhard und Dennison (4) gezeigt haben, lassen sich beide Trägheitsmomente aus dem Verhältnis der Intensität des Q-Zweiges zur Gesamtintensität der Bande sowie aus dem Abstand der Intensitätsmaxima des P- und R-Zweiges ableiten.

Bei Molekülen, die einen asymmetrischen Kreisel darstellen, werden die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Jetzt treten drei voneinander verschiedene Trägheitsmomente auf, so daß man hinsichtlich des Linienabstandes und der Intensitätsverteilung sehr unregelmäßig gebaute Banden erhält, deren Feinstrukturanalyse bis jetzt nur in sehr wenigen Fällen ausgeführt werden konnte. Gelingt es, die Linien den Übergängen zwischen den einzelnen Rotationszuständen eindeutig zuzuordnen, so lassen sich auch hier Aussagen über die Trägheitsmomente und damit über die Kernabstände und die Valenzwinkel machen.

Bei der Deutung der Spektren mehratomiger Moleküle tritt nun noch eine besondere Schwierigkeit auf, die wohl zum erstenmal beim Methan von Cooley (5) beobachtet worden ist. Versucht man nämlich, das Trägheitsmoment aus verschiedenen Banden zu berechnen, so erhält man für diese Größe verschiedene Werte. Eine Deutung finden Bennett und Meyer (6). Sie konnten zeigen, daß entartete Schwingungen mehratomiger Moleküle einen mittleren Drehimpuls haben können und daß durch Berücksichtigung der Wechselwirkung einer solchen Schwingung mit der Rotation des Moleküls eine Klärung erzielt werden kann. Bei zweiatomigen Molekülen besteht die Wirkung der Schwingung auf die Rotation darin, daß das Trägheitsmoment einen anderen Wert annimmt. Bei Molekülen mit mehr als zwei Kernen kommt aber noch ein anderer Effekt hinzu. Erfolgt die Schwingung in verschiedenen Molekülrichtungen mit gleicher Frequenz, dann wird infolge der Rotation eine Änderung der Schwingungsrichtung eintreten müssen. Diese Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation ändert das Aussehen der ganzen Bandenstruktur und ruft außerdem eine Verkleinerung der Linienabstände bei wachsender oder fallender Frequenz hervor, die zu einem bestimmten Teil, wie bei zweiatomigen Molekülen, durch die Änderung des Trägheitsmomentes mit der Schwingungsquantenzahl bedingt ist.

Um diesen Einfluß der Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation berücksichtigen zu können, ist es nach Teller (7) notwendig, diesen nichtkonstanten Linienabstand um die Größe $-\frac{h}{4\pi^2}\frac{\zeta}{I_A}$ zu korrigieren. ζ bedeutet eine Konstante, die für den Drehimpuls einer bestimmten Grundschwingung charakteristisch ist.

Gleichung (4) geht also über in

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2}\left(\frac{1-\zeta}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right). \qquad (5)$$

Summiert man alle bekannten Linienabstände über sämtliche möglichen Schwingungen desselben Typus, so tritt statt des einzelnen ζ die Summe von $\sum\zeta_k$ auf, die sich mit Hilfe des Summensatzes berechnen läßt.

Das einfachste und den zweiatomigen Molekülen ähnlichste Spektrum liefert der Molekültypus, bei dem die einzelnen Atome linear auf einer Geraden angeordnet sind. Von dieser Gruppe sind in den letzten 2 Jahren insbesondere die photographischen Rotationsschwingungsspektren des CO_2-, HCN-, C_2H_2- und N_3H-Moleküls aufgenommen worden. Das letzte Molekül (Stickstoffwasserstoffsäure) möchte ich, obwohl die Festlegung der einzelnen Atome bis jetzt nicht ganz eindeutig erfolgt ist, zu dieser Gruppe zählen. Etwas schwieriger gestaltet sich die Analyse der symmetrischen Kreiselmoleküle, von denen in der letzten Zeit ebenfalls einige Vertreter mit Erfolg untersucht worden sind, so die Methylhalogenide CH_3Cl, CH_3Br und CH_3J, der Methylalkohol CH_3OH, das Methylazid CH_3N_3, das Methylazetylen CH_3C_2H, die Ameisensäure $HCOOH$, das Tetraedermolekül Methan CH_4 und das Pyramidenmolekül Ammoniak NH_3. Die endgültige Analyse der asymmetrischen Kreiselmoleküle HDO, D_2O und $HCNO$ ist noch nicht vollständig abgeschlossen.

1. Das Kohlensäuremolekül CO_2.

Die Analyse der Rotationsfeinstruktur des Kohlensäuremoleküls hat neben den Erfahrungen des Ramanspektrums eindeutig die gestreckte symmetrische Gestalt des Moleküls ergeben, die zuerst von Eucken (8) auf Grund der spezifischen Wärme vorgeschlagen worden war. Der Befund, daß jede zweite Rotationslinie fehlt, beweist den symmetrischen Bau des Moleküls.

Das symmetrische gestreckte CO_2-Molekül besitzt drei Grundschwingungen, eine symmetrische inaktive Schwingung ν_1, die zweifach entartete antisymmetrische Deformationsschwingung ν_2 und als dritte eine antisymmetrische Valenzschwingung ν_3. Die erstere ist im

Ultraroten verboten und ramanaktiv, die beiden letzteren sind im Ultraroten erlaubt, und zwar treten von der ν_3-Schwingung nur ungradzahlige Oberschwingungen auf, also ν_3, $3\,\nu_3$, $5\,\nu_3 \ldots$, die alle drei bekannt sind und von denen $5\,\nu_3$ die in der Atmosphäre des Planeten Venus beobachtete Bande im sichtbaren Rot darstellt. Die ν_1-Schwingung kann, wie eben gesagt, nicht allein, sondern nur in Kombination mit anderen auftreten, also $\nu_3 + \nu_1$ oder $3\,\nu_3 + \nu_1$ bzw. $5\,\nu_3 + \nu_1$.

Das Ramanspektrum hat ergeben, daß nicht nur eine intensive, sondern zwei ungefähr gleich starke Linien mit geringem Frequenzunterschied (100 cm^{-1}) auftreten. Diese Beobachtung ist von Fermi (9) in befriedigender Weise geklärt worden, indem er darauf hinwies, daß beim CO_2 eine zufällige Entartung besteht, da $\nu_1 \cong 2\,\nu_2$. Dieser Hinweis wurde von Dennison (10) theoretisch und von Langseth und Nielsen (11) experimentell eingehend untersucht. Durch diese Quasientartung tritt eine Kopplung auf, die eine Aufspaltung in zwei Zustände ergibt. Man wird also statt einer Kombinationsbande immer zwei zu finden haben. Z. B. die beiden Kombinationsbanden $5\,\nu_3 + \nu_1$ und $5\,\nu_3 + 2\,\nu_2$, die dann allerdings keine eindeutige Zuordnung zulassen.

Adel und Slipher (12) gelang es, mit einer absorbierenden Schichtdicke von 45 m bei einem Druck von 42 Atmosphären die der Schwingung $5\,\nu_3$ entsprechenden Venusbanden des CO_2-Moleküls im Laboratorium aufzunehmen. Herzberg und Verleger (13) versuchten mit einer Schichtdicke von 4 m bei einem Druck von 1–10 Atmosphären die der Kombination $3\,\nu_3 + \nu_1$ und $3\,\nu_3 + 2\,\nu_2$ entsprechenden Banden aufzunehmen, die oberhalb 12000 ÅE zu erwarten waren, also in einem Gebiet, das gerade noch photographisch zu erreichen ist. Sie konnten die entsprechenden Banden finden, deren Bandenköpfe bei 12031 und 12178 ÅE gemessen wurden. Bei 1 Atmosphäre Druck war die Feinstruktur der Banden deutlich zu erkennen, allerdings so schwach, daß sie nicht ausgemessen werden konnte. Mit zunehmendem Druck in der Absorptionsröhre trat eine starke Verbreiterung der einzelnen Rotationslinien auf.

Von Adel und Dennison (14) wurde die Lage von gewissen anderen, bis jetzt noch nicht gefundenen Kombinationsschwingungen berechnet. Unter anderen wurden für die Banden $3\,\nu_3 + \nu_1$, $2\,\nu_2$ die Frequenzen 8291 und 8188 cm^{-1} angegeben. Herzberg und Verleger (13) schlagen für die von ihnen photographierten Banden bei 8309 und 8209 cm^{-1} die Deutung vor, daß sie dieser Kombination $3\,\nu_3 + \nu_1$, $2\,\nu_2$ zugeschrieben werden müssen. Die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Frequenzen rührt davon her, daß nicht die Nullinien, sondern die Bandenköpfe gemessen wurden. Der Abstand zwischen Bandenkopf und Nullinie kann aber ungefähr aus den B-Werten festgelegt werden, die sich aus den von Adel und Dennison (15) gegebenen Daten berechnen lassen. Herzberg und Verleger (13) erhalten für $\nu_{Kopf} - \nu_0 = 16$ cm^{-1}, so daß die Frequenzen der Nullinien bei 8293 und 8193 cm^{-1} zu liegen kommen. Und diese Werte stimmen mit den von Adel und Dennison (14) vorausgesagten Daten gut überein.

Die Kenntnis des Trägheitsmomentes genügt im Falle des linearen symmetrischen CO_2-Moleküls zur Festlegung der Molekülgröße, da nur ein einziger Kernabstand zu bestimmen ist. Houston und Lewis (16), Martin und Barker (17) sowie Barker und Adel (18) geben für das Trägheitsmoment dieses Moleküls $70{,}8 \cdot 10^{-40}$ g/cm² und für den Kernabstand $C-O = 1{,}16 \cdot 10^{-8}$ cm an. Herzberg und Verleger (13) konnten aus den angegebenen Gründen die Rotationsfeinstruktur nicht ausmessen und deshalb keine Aussagen über diese Größen machen.

2. Das Blausäuremolekül *HCN*.

Das unsymmetrische dreiatomige lineare *HCN*-Molekül wurde im photographischen Ultrarot von Badger und Binder (19), von Herzberg und Spinks (20) und von Scheib und Hedfeld (21) untersucht. Badger und Binder konnten zwei sehr schwache Banden bei 7912 ÅE und 8563 ÅE aufnehmen, Herzberg und Spinks zwei wesentlich stärkere bei 10385 ÅE und 11645 ÅE, und gleichzeitig unabhängig davon teilen Scheib und Hedfeld die Analyse der 10385-Bande mit.

Ein Spektrogramm der Bande bei 1,04 μ zeigt Fig. 2.

Fig. 2. Rotationsschwingungsbande des *HCN*-Moleküls bei 10400 ÅE. (Aufgenommen in der ersten Ordnung des Darmstädter 3 m Gitters auf Agfa 1050 B-Platte. Diese und alle anderen Reproduktionen sind einmal umkopiert, so daß die Absorptionslinien als dunkle Linien auf hellem Untergrund erscheinen.)

Der einfache P- und R-Zweig weist deutlich auf den linearen Bau des Moleküls hin. Das Trägheitsmoment I_0 wurde von Herzberg und Spinks (20) zu

$$I_0 = 18{,}703 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g \cdot cm^2}$$

angegeben.

Die Analyse der Rotationsfeinstruktur liefert ein Trägheitsmoment, während zwei verschiedene Kernabstände zu bestimmen sind. Bei *HCN* gelingt es aber ebenso wie bei den noch später zu besprechenden Molekülen die Kraftkonstanten und Kernabstände mit Hilfe des Isotopieeffektes zu untersuchen. Das Spektrum des *DCN*-Moleküls würde die fehlende Gleichung zur Bestimmung dieser Konstanten liefern können. Herzberg, Patat und Verleger (22) haben versucht, mit einer Schichtdicke von 16,5 m die diesen Molekül entsprechenden Rotationsschwingungsbanden im photographischen Ultrarot zu finden, aber leider sind sowohl diese als auch die Versuche von Bradley und McKellar (23) (bei C_2D_2) fehlgeschlagen. Die Ursache liegt darin, daß wegen der größeren Masse die Schwingungsamplituden kleiner sind und daß durch diese Verkleinerung die Anharmonizität sich weniger bemerkbar macht, von der die Intensität der Oberschwingungen sehr wesentlich abhängt. Diese Schwierigkeit besteht für die Grundschwingungen nicht und tatsächlich ist es Barker und Bartunek (24) gelungen, im weiten Ultrarot eine *DCN*-Bande zu finden und ihre Feinstruktur auszumessen. Diese Ergebnisse ermöglichen nun unabhängig von jeder Annahme den *C-H*- und *C-N*-Abstand im *HCN*-Molekül einzeln zu berechnen. Dabei läßt sich gleichzeitig feststellen, ob irgendwelche Unterschiede zwischen den *C-H*-Abständen im *HCN*- und im C_2H_2-Molekül bestehen.

Barker und Bartunek (24) haben aus ihren Messungen bereits einen Wert von 1,06 ÅE für den *C-H*-Abstand im *HCN* abgeleitet. Wie Herzberg, Patat und Verleger (22) gezeigt haben, kann man aber aus diesen Ergebnissen einen genaueren Wert erhalten, wenn man B'' nach der bei zweiatomigen Molekülen üblichen Weise berechnet. Dieser mit den Barker-Bartunekschen Wellenzahlen erhaltene Wert

$$B_0\,(DCN) = 1{,}2088\ \mathrm{cm}^{-1}$$

ist allerdings weniger genau als der von Herzberg und Spinks (20) berechnete B_0-Wert von *HCN*:

$$B_0\,(HCN) = 1{,}4789 \pm 0{,}0001\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Für *HCN* läßt sich ein B_e-Wert von:

$$B_e\,(HCN) = 1{,}4889\ \mathrm{cm}^{-1}$$

angeben.

Die hieraus sich ergebenden Trägheitsmomente sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt, und zwar in der ersten Spalte berechnet mit dem alten Wert für die Plancksche Konstante (25) $h = 5{,}544 \cdot 10^{-27}$ und außerdem in der zweiten Spalte mit dem neuen von Bearden (26) angegebenen Wert $h = 6{,}607 \cdot 10^{-27}$. Da zur Zeit noch nicht sicher ist, welcher Wert von h der richtige ist, geben Herzberg, Patat und Verleger beide Wertegruppen an.

Tabelle I.
Trägheitsmomente des *HCN*- und *DCN*-Moleküls.

	$I = \frac{27{,}648}{B} \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g \cdot cm^2}$	$I = \frac{27{,}914}{B} \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g \cdot cm^2}$
HCN I_0	$18{,}695 \cdot 10^{-40}$	$18{,}875 \cdot 10^{-40}$
HCN I_e	18,569	18,748
DCN I_0	22,872	23,092

Aus den beiden Trägheitsmomenten I_0 lassen sich nun die Einzelkernabstände bestimmen. Mit dem alten Birgeschen Wert für h und N_L, aber unter Annahme der neuen Astonschen Atommassen (27) und unter Berücksichtigung eines Faktors 1,000273 für die Umrechnung der chemischen in Astonsche Atomgewichtseinheiten – die Loschmidtsche Zahl N_L bezieht sich ja auf chemische Atomgewichtseinheiten – erhalten Herzberg, Patat und Verleger (22):

$$r_0(C-H) = 1{,}057\ \text{ÅE}, \quad r_0(C-N) = 1{,}154\ \text{ÅE}.$$

Bei Benutzung der Beardenschen Werte für h und N_L würden sich Zahlen ergeben, die um etwa 0,001 größer sind.

$B_e\,(DCN)$ kann vorläufig nicht ermittelt werden. Nimmt man jedoch an, daß, wie bei Azetylen, $r_0\,(C-H)$ praktisch gleich $r_e\,(C-H)$ ist, dann erhält man aus $B_e\,(HCN)$ den Wert $r_e\,(C-N) = 1{,}149$ ÅE.

Weiter untersuchen Herzberg und Spinks (20) beim *HCN* die Erscheinung der Druckverbreiterung, auf die hier kurz eingegangen werden soll. Bereits Mecke (1) hat in verschiedenen Fällen darauf hingewiesen, daß die Absorptionslinien mancher Moleküle stark verbreitert sind, während andere wesentlich schärfer auftreten.

Bandenspektren unterliegen ebenso wie die Linienspektren einer Druckverbreiterung. Merkwürdigerweise hat man aber an Banden niemals einen Effekt beobachtet, der der Größenordnung nach der Eigendruckverbreiterung der Atome nahekommt. Die Frage nach der Form und Breite von Spektrallinien und nach der Abhängigkeit dieser Faktoren von den verschiedenen äußeren Einflüssen, wie Dichte und Temperatur des absorbierenden Gases, Zusatz von Fremdgasen usw. sind deshalb von größtem Interesse, weil sich aus diesen Resultaten Schlüsse über die molekularen elektrischen Felder und ihren Einfluß auf den Emissions- und auf den Absorptionsprozeß ziehen lassen.

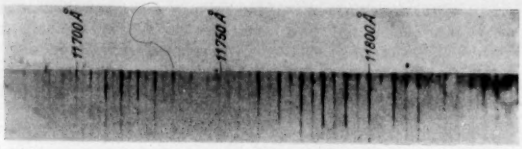


Fig. 3. Rotationsschwingungsbande des C_2H_2-Moleküls (aufgenommen in der ersten Ordnung des Darmstädter 3-m-Gitters auf Agfa 1050 B-Platte).

Die Erscheinung der Druckverbreiterung von Bandenlinien ist von einer großen Reihe von Forschern (28) untersucht worden. Im weiten Ultrarot sind es vor allen Dingen die Arbeiten von Hettner und seinen Mitarbeitern (29), die reine Lorentzsche Stoßdämpfung für die Verbreiterung der *HCl*-Linien verantwortlich gemacht haben. Und zwar ist die Verbreiterung in geringem Maße von der Art des Zusatzgases abhängig, wobei aber Eigengaszusatz keinen größenordnungsmäßigen anderen Effekt ergibt. Die Hettnerschen Versuche sind bei hohen Drucken angestellt worden. Die hier festgestellte Verbreiterung ist unter diesen Umständen bei allen Gasen in ungefähr gleicher Größe zu erwarten. Aus den Untersuchungen von Herzberg und Spinks (20) geht nun deutlich hervor, daß *HCN* bei konstanter Schichtdicke und zunehmendem Druck und damit zunehmender Zahl der Moleküle eine Verbreiterung der Absorptionslinien zeigt, die, wie man vielleicht annehmen kann, druckabhängig ist. Weiter ist aus den Aufnahmen zu erkennen, daß die Linien höherer Rotationsquantenzahlen schärfer sind als die niedrigerer Rotationsquantenzahlen und dies läßt zunächst die Vermutung zu, daß es sich um einen intermolekularen Starkeffekt handelt, der der dritten Potenz der Rotationsquantenzahl umgekehrt proportional ist, so daß die mittleren Linien eine größere Verbreiterung aufweisen als die äußeren. Diese Bedingung ist allerdings nicht ganz erfüllt, denn sonst wäre der Abfall deutlicher zu erkennen. Um einen reinen intermolekularen Starkeffekt kann es sich also zumindesten nicht allein handeln. Herzberg und Verleger (30) haben diese Erscheinung durch Zusatz von Fremdgasen mit großem Dipolmoment zu *HCN* und C_2H_2 zu deuten versucht. Diese Versuche sind aber noch nicht vollständig abgeschlossen, so daß eine eindeutige Klärung dieser Fragen noch aussteht[1]).

3. Die Azetylenmoleküle C_2H_2 und C_2HD.

Von den Rotationsschwingungsspektren vieratomiger Moleküle im photographisch zugänglichen Ultrarot ist das Azetylen wohl am besten und auch am häufigsten untersucht worden. Das Molekül ist linear, der Bau der Banden deshalb besonders einfach, wie aus dem folgenden Spektrogramm (Fig. 3) zu ersehen ist, das die von Herzberg und Spinks (31) gefundene Absorption bei 11740 ÅE wiedergibt.

Den ersten Arbeiten von Mecke und Mitarbeitern (32) schließen sich die Untersuchungen von Hedfeld und Lueg (33) und von Lochte-Holtgreven und Eastwood (31) an, denen dann weitere Arbeiten von Mecke (35) und Sutherland (36) folgen. In neuerer Zeit gelang es Herzberg und Spinks (31) neue Banden zu finden und die Abhängigkeit des Trägheitsmomentes von der Schwingung sowie den Einfluß der Zentrifugalkraft auf die Rotationsniveaus zu erfassen. Anschließend wurde von Funke (37) das ganze photographisch zugängliche Gebiet des Rotationsschwingungsspektrums des Azetylens noch einmal bei größerer Schichtdicke aufgenommen und dabei weitere neun Banden entdeckt und analysiert. Da durch diese neue Untersuchungen die weiter zurückliegenden Arbeiten erweitert und verbessert worden sind, gehe ich hauptsächlich nur auf diese ein.

Herzberg und Spinks (31) untersuchten zum erstenmal den Einfluß der Streckung des C_2H_2-Moleküls durch die Rotation. Die Abweichung der Kombinationsdifferenzen $\Delta_2 F''(J)$ von den Geraden – diese Kurve müßte für einen starren Rotator eine nahezu durch den Nullpunkt gehende Gerade sein – wurde durch die Unstarrheit des Moleküls erklärt, die durch ein weiteres Glied $-DJ^2(J+1)^2$ in der Formel für die Rotationsenergie berücksichtigt werden muß. Für D ergibt sich:

$$D = 1{,}83\ 10^{-6}\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Dieser D-Wert ist größer als nach der Kratzerschen Formel für zweiatomige Moleküle $D = \frac{4B^3}{\omega^2}$ zu erwarten war. Hiernach wäre $D = 1{,}67 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm}^{-1}$.

1) Anm. bei der Korrektur: S. D. Cornell und W. W. Watson (Phys. Rev. **50**, 279, 1936) untersuchten neuerdings den Druckeffekt an der *HCN*-Bande bei 10400 ÅE und finden, daß die Verbreiterung aller Rotationslinien mit dem Druck gleichmäßig zunimmt.

Mit Hilfe dieses neuen D-Wertes wurde wie bei zweiatomigen Molekülen aus den $\Delta_2 F''$-Werten die Rotationskonstante B_0'' ermittelt:

$$B_0'' = 1{,}17692 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Rotationskonstanten B' für die verschiedenen oberen Zustände sind in der folgenden Tabelle II mit den Werten von Hedfeld und Mecke zusammengestellt, und zwar ist auch diesen Angaben der neue B_0''-Wert zugrunde gelegt.

Tabelle II.

Rotationskonstanten des C_2H_2-Moleküls.

Bande	B cm^{-1}	Beobachter
13,7 μ	1,1769	Hedfeld-Mecke
7,5 μ	1,1794	Hedfeld-Mecke
1,174 μ	1,15816	Herzberg-Spinks
1,037 μ	1,15855	Herzberg-Spinks
1,034 μ	1,1644	Herzberg-Spinks
1,016 μ	1,15786	Herzberg-Spinks
0,789 μ	1,1517	Hedfeld-Mecke

Hedfeld und Lueg (33) haben bereits darauf hingewiesen, daß besonders die Struktur der 1,037 μ-Bande an den Enden der Zweige unregelmäßig wird und sie haben diese Unregelmäßigkeiten als „Störungen" bezeichnet. Dieser Befund wird von Herzberg und Spinks (31) bestätigt und gedeutet. Sie konnten zeigen, daß es sich hierbei nicht um irgendwelche Störungen handelt, sondern daß die intensive 1,037-Bande im P- und R-Zweig durch zwei andere, wesentlich schwächere Banden überlagert ist, und zwar konnte in dem einen Fall nur der P-Zweig, in dem anderen Fall nur der R-Zweig dieser neuen Banden gemessen werden. Daß es sich wirklich um zwei verschiedene Banden handeln muß, schließen Herzberg und Spinks aus der Tatsache, daß der langwellige Teil (P-Zweig) keinen Intensitätswechsel aufweist, während der kurzwelligere (R-Zweig) ihn deutlich zeigt. Die entsprechenden Zweige dieser Banden waren durch die intensiven Linien der Hauptbande derart überlagert, daß sie nicht gemessen werden konnten. Nur in der Nullücke der Hauptbande beobachteten Herzberg und Spinks (31) einzelne Linien, die sicher nicht zur Hauptbande gehören und deshalb diesen schwachen Nebenbanden zugeschrieben wurden.

Die Nullinien dieser neuen Banden konnten zu $\nu_0 = 9667{,}9$ und 9602 cm^{-1} angegeben werden.

Aus dem fehlenden Intensitätswechsel der langwelligen Bande folgern Herzberg und Spinks (31), daß der untere Zustand derselben nicht der Grundzustand des C_2H_2-Moleküls sein kann. Die Bande wurde vielmehr als Übergang zwischen den beiden Niveaus gedeutet, die dann entstehen können, wenn im oberen und unteren Zustand eine Querschwingung angeregt wird. Hierbei müßte nun ein schwacher Q-Zweig auftreten, der auch an der für ν_0 extrapolierten Stelle von Herzberg und Spinks (31) beobachtet wurde, allerdings war er so schwach, daß er unter dem Mikroskop nicht gemessen werden konnte. Lochte-Holtgreven und Eastwood (34) hatten diese in der Nähe der Nullücke der Hauptbande auftretende schwache Linie als Q-Zweig einer neuen Bande gedeutet. Herzberg und Spinks (31) halten es aber für wahrscheinlicher, daß diese Linie zusammen mit einigen anderen dem P- bzw. R-Zweig der schwachen Banden angehören, denn es war ihnen selbst bei niedrigstem Druck nicht möglich, die P- und R-Zweige dieses hypothetischen Q-Zweiges von den Linien der Hauptbande zu trennen. Daß diese Deutung richtig ist, konnte Funke (37) durch eine Aufnahme bei niedriger Temperatur beweisen. Bei dieser Aufnahme tritt diese Linie mit gewöhnlicher Intensität auf, während die anderen Linien der fraglichen Bande verschwunden sind. Die Linien in der Nullücke der Hauptbande gehören also eindeutig zu den Nebenbanden, die der Hauptbande überlagert sind.

Wenn diese Deutung richtig ist, dann müßten auch bei anderen starken Banden solche zugehörigen schwachen Banden mit fehlendem Intensitätswechsel gefunden werden. Dies gelang auch tatsächlich Funke (37), der das ganze Rotationsschwingungsspektrum des Azetylens mit großer Schichtdicke nochmals untersucht hat. Hierbei konnten nicht nur Banden dieser Art mit Nullinien bei 7923 ÅE und 10202 ÅE nachgewiesen, sondern auch die zu den von Herzberg und Spinks (31) angegebenen Banden dieses Typus fehlenden Zweige entdeckt werden. Die Übereinstimmung der beiden Ergebnisse ist sehr gut. Sowohl die Angaben der Nullinien als auch die Lage jeder einzelnen Linie konnten bestätigt werden. Auch die der Hauptbande bei 8617 ÅE entsprechende Nebenbande konnte beobachtet werden, allerdings war sie so schwach, daß Funke (37) auf die Analyse verzichtet. Schließlich werden bei 6839, 7671, 9645 und 10924 ÅE neue Banden mit Intensitätswechsel gefunden. Die 9645-Bande weist einen gut aufgelösten intensiven Q-Zweig auf. Weitere Bandenkanten liegen bei 10677 und 11007 ÅE, die als Q-Zweige gedeutet werden. Die Feinstruktur dieser Zweige ist nicht aufgelöst, man kann aber deutlich erkennen, daß sie ebenso wie der Q-Zweig der Bande bei 9645 ÅE nach Rot abschattiert sind. Die zugehörigen P- und R-Zweige sind zu schwach und konnten nicht gemessen werden.

Insgesamt liegen bis jetzt 32 Rotationsschwingungen des Azetylens vor, von denen 18 im photographischen Ultrarot liegen. Sie lassen sich in drei Typen einteilen.

1. Banden mit einem Intensitätswechsel 1:3, aber ohne Q-Zweig. Diese sog. $\parallel$-Banden entsprechen den $\Sigma-\Sigma$-Übergängen der Elektronenspektren zweiatomiger Moleküle. Der Intensitätswechsel 1:3 rührt von dem Kernspin $\frac{1}{2}$ der beiden Wasserstoffatome her. Das Molekül hat keinen Impuls senkrecht zur Molekülachse. Zu dieser Gruppe gehören die meisten der beobachteten Spektren, und zwar insgesamt 16 Banden.
2. Banden mit Intensitätswechsel und intensivem Q-Zweig. Diese Banden lassen sich mit den $\Sigma-\Pi$-Banden der Elektronenspektren vergleichen. Ein Schwingungsniveau besitzt hier einen Impuls senkrecht zur Molekülachse. Das Auftreten des Q-Zweiges zeigt also sofort an, daß eine Deformationsschwingung angeregt ist. Beispiele dieser zweiten Gruppe sind die Grundschwingungen bei 13,7 μ und die Bande bei 0,96 μ. Meistens ist nur der Q-Zweig als breite diffuse Linie zu erkennen, die P- und R-Zweige sind zu schwach. Die Funkeschen „Q-Linien" bei 11007 und 10677 ÅE bilden ein charakteristisches Beispiel dieser Gruppe, ebenso die schon länger bekannten Absorptionsstellen bei 3,7 und 2,5 μ.
3. Banden ohne Intensitätswechsel und schwachem Q-Zweig. Hier handelt es sich um ein Analogon zu den $\Pi-\Pi$-Übergängen bei zweiatomigen Molekülen mit gleichen Kernen, bei denen jede Linie in Wirklichkeit ein enges Dublett aus einer schwachen und einer starken Komponente ist (Λ-Verdopplung), von denen die eine ein dreimal größeres statistisches Gewicht hat wie die andere. Ist im oberen und im unteren Zustand einer Bande eine Querschwingung angeregt, dann ist die Aufspaltung jedes Rotationsniveaus in beiden Zuständen nahezu dieselbe. Es wird sich eine schwache und eine starke Linie überlagern und der Intensitätswechsel verschwindet. Wenn diese Deutung richtig ist, dann sollten die Banden ohne Intensitätswechsel dann nicht auftreten, wenn die Absorptionsröhre auf niedrige Temperatur gehalten wird. Diesen Beweis konnte Funke (37) antreten. Die Bande bei 10410 ÅE hat den Normalzustand des Moleküls nicht als Grundzustand, sondern entsteht durch Absorption aus einem angeregten Zustand. Entsprechend dem Boltzmannfaktor befindet sich also ein kleiner Teil der Moleküle nicht im schwingungslosen Zustand, sondern in einem einfach angeregten Zustand, wobei noch die Zahl der Moleküle in diesem Zustand infolge Entartung der Querschwingung zu verdoppeln ist.

Zu dieser Gruppe gehören die von Herzberg und Spinks (31) gefundene Bande bei 10410 ÅE und die von Funke (37) angegebenen Absorptionsstellen bei 10202 und 7923 ÅE[1]).

In der folgenden Tabelle III sind die bis jetzt bekannten, im photographischen Ultrarot liegenden Banden eingeordnet.

Tabelle III.

Beobachtete Frequenz	Berechnete Frequenz	Einordnung	Typus	B'_{beob}	B_{ber}	B''_{beob}
9085	9116	$\nu_1+\nu_2+\nu_3+\nu_5$	$\perp$			
9151,7	—	$3\nu_1+\nu_3$	$\parallel$	1,524	1,523	
9366	9444	$\nu_1+2\nu_2+\nu_4$?	$\perp$			
	9477	$2\nu_1+\nu_2+3\nu_4$?				
9602,6	—	$3\nu_3+\nu_5-\nu_5$	$\parallel$	1,1613	1,1610	1,1794
9639,82	—	$3\nu_3$	$\parallel$			
9667,9	—	$\nu_1+\nu_2+\nu_3+2\nu_5$	$\parallel$	1,1634	1,1632	
9801,7	9820	$2\nu_2+\nu_3+\nu_5-\nu_5$	$\parallel$	1,1610	1,1604	1,1794
9835,13	—	$2\nu_2+\nu_3$	$\parallel$			
10304,8	—	$\nu+2\nu_3+\nu_4$	$\perp$	1,1587	1,1582	
11599,1	—	$\nu_1+3\nu_3$	$\parallel$			
11782,8	11794	$\nu_1+2\nu_2+\nu_3$	$\parallel$	1,152	1,152	
12618,4	12637	$\nu_2+3\nu_5+\nu_5-\nu_5$	$\parallel$	1,155	1,155	1,1794
12675,61	—	$\nu_2+3\nu_3$	$\parallel$			
12719,7	12708	$\nu_1+3\nu_3+2\nu_5$	$\parallel$	1,162	1,157	
13033,3	—	$3\nu_2+\nu_3$; $\nu_1+3\nu_3+2\nu_4$	$\parallel$	1,151	1,152	
14617,0	14630	$\nu_1+\nu_2+3\nu_3$	$\parallel$	1,1492	1,1459	
15000,0	—	$5\nu_5$	$\parallel$	1,1442	1,146	
18430,2	18411,1	$\nu_2+5\nu_3$	$\parallel$	1,134	1,40	

1) Anm. bei der Korrektur: R. Mecke (Zeitschr. f. Phys. **101**, 405, 1936) konnte neuerdings eine neue Bande der Gruppe 1 bei 5707 ÅE und zwei neue Banden der Gruppe 2 bei 9600 und 7555 ÅE auffinden, eine Q-Linie bei 10897 ÅE wird als zweifelhaft bezeichnet.

Die in der Tabelle III gleichzeitig aufgeführten B-Werte können zur Kontrolle der Analyse herangezogen werden. Unter Zugrundelegung von $\alpha_1 = 0{,}00617$, $\alpha_2 = 0{,}00643$, $\alpha_3 = 0{,}00613$, $\alpha_4 = 0{,}0000$, $\alpha_5 = -0{,}0025$ und $B_0 = 1{,}17692$ lassen sich nach der Formel $B_e = B_0 - \sum \alpha_i v_i$ die einzelnen B'_{ber}-Werte festlegen. Die Übereinstimmung wird gegen höhere Frequenzen etwas schlechter, was, wie Funke (37) ausgeführt hat, leicht zu verstehen ist, da sich bei höheren Oberschwingungen die Terme höheren Grades immer mehr geltend machen.

Aus der Rotationskonstante B_0 ergibt sich das Trägheitsmoment des C_2H_2 im Grundzustand zu:

$$I_0 = 23{,}502 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g \cdot cm^2}.$$

Die Rotationskonstante B_e läßt sich für den nichtrealisierbaren schwingungslosen Zustand nach der Formel $B_e = B_0 + \alpha_i \frac{1}{2}$ zu $B_e = 1{,}1838\ \mathrm{cm^{-1}}$ berechnen. Für I_e folgt dann:

$$I_e = 23{,}365 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g \cdot cm^2}.$$

Die Einzelkernabstände können aus dem Trägheitsmoment nicht berechnet werden, da ja zwei verschiedene Kernabstände vorhanden sind und nur eine Beziehung für die beiden Abstände $C-H$ und $C-C$ vorliegt. Eine zweite Beziehung kann durch Untersuchung des C_2HD-Moleküls erhalten werden. Die Substitution von leichtem Wasserstoff durch das Isotop der Masse 2 erlaubt es auch hier, den Einfluß der Masse auf die Schwingung des Moleküls zu beobachten und neue Beziehungen für die verschiedenen Molekülkonstanten zu erhalten, worauf wohl Randall und Barker (38) zum erstenmal hingewiesen haben. Von Herzberg und Mitarbeitern (39, 40) wurde über die Untersuchung des C_2HD-Moleküls berichtet. Desgleichen sind über diesen Gegenstand Arbeiten von Randall und Barker (38) und von Bradley und McKellar (41) erschienen.

Herzberg, Patat und Spinks (39) konnten zunächst vier Banden bei 0,78, 1,03, 1,09 und 1,19 μ aufnehmen, die alle vier dem C_2HD-Molekül zugeschrieben werden müssen und von denen eine auch von Bradley und McKellar (41) gefunden worden war.

Die Fig. 4a und 4b zeigen Reproduktionen der C_2HD-Bande bei 10300 ÅE, mit der C_2H_2-Bande bei 10370 ÅE und der C_2HD-Bande bei 10950 ÅE.

Bei allen C_2HD-Banden fehlt im Gegensatz zum gewöhnlichen Azetylen C_2H_2 der Intensitätswechsel vollkommen, wodurch eindeutig bewiesen ist, daß hierbei nur das C_2HD-Molekül und nicht das C_2H_2-Molekül als Träger anzusehen ist.

Aus den Kombinationsdifferenzen der einzelnen Banden erhielten Herzberg, Patat und Spinks (39) mit einem plausiblen D-Wert von $1{,}1 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm^{-1}}$ $B_0 = 0{,}99143\ \mathrm{cm^{-1}}$. Auf Grund einer anderen Numerierung errechneten Bradley und McKellar (41) den davon sehr verschiedenen Wert $1{,}0097\ \mathrm{cm^{-1}}$. Desgleichen weichen die hieraus sich ergebenden r-Werte erheblich voneinander ab. Um nun eindeutige Angaben über diese Größen machen zu können, wurde von Herzberg, Patat und Verleger (40) die Absorption des C_2HD bei erheblich größerer Schichtdicke (16,5 m) nochmals untersucht. Auf diese Weise war es möglich, weitere C_2HD-Banden aufzufinden, mit deren Hilfe es gelang, eine eindeutige Festlegung des Trägheitsmomentes und der Kernabstände zu geben und die Bradley-McKellarschen Ergebnisse zu widerlegen.

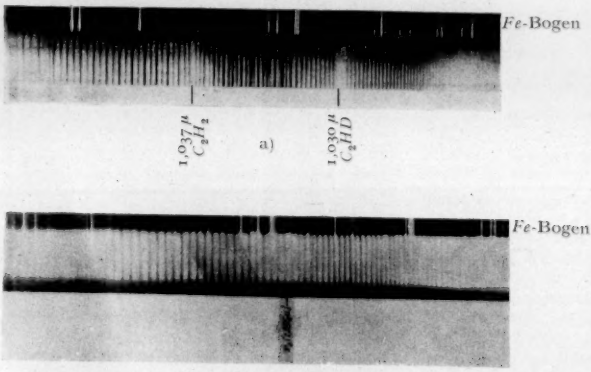


Fig. 4a und b. Rotationsschwingungsbande des C_2H_2- und C_2HD-Moleküls (aufgenommen in der ersten Ordnung des Darmstädter 3-m-Gitters auf Agfa 1050 B-Platte. Das C_2HD ist aus 50 Proz. schwerem Wasser hergestellt).

Wie beim C_2H_2 konnten beim C_2HD im Gebiet der Nullücke Linien beobachtet werden, die nicht zu den Zweigen der Hauptbande gehören. Diese Linien müssen wie beim C_2H_2 Nebenbanden zugeschrieben

werden, die solchen Übergängen entsprechen, bei denen im oberen und unteren Zustand noch die kleinste Querschwingung angeregt ist. Nach den neueren Ergebnissen ergibt sich mit einem besonders ermittelten Wert $D_0 = 0{,}90 \cdot 10^{-6}$ cm^{-1} für den Grundzustand des Moleküls

$$B_0 = 0{,}99141 \text{ cm}^{-1}.$$

Die folgende Tabelle IV enthält die Rotationskonstanten des halbschweren Azetylenmoleküls.

Tabelle IV.
Rotationskonstanten des C_2HD.

Zustand	Berechnet aus Bande in μ	B cm^{-1}	B_{ber}	D cm^{-1}	
0	1,030	0,99141	0,99141	$0{,}90 \cdot 10^{-6}$	
	1,095				
ν_5	1,031	0,9930			$\alpha_1 = \alpha_{CC} = 0{,}00427$ cm^{-1}
	1,097				$\alpha_2 = \alpha_{CH} = 0{,}00499$ cm^{-1}
$2\nu_{CH} + \nu_{CC}$	1,189	0,97734	0,97716		$\alpha_3 = \alpha_{CD} = 0{,}00033$ cm^{-1}
$2\nu_{CH} + \nu_{CD}$	1,095	0,97523	0,97510	$0{,}90 \cdot 10^{-6}$	$Be = 0{,}9967$ cm^{-1}
$3\nu_{CD} + \nu_{CC}$	1,063	0,96797	0,96815		(mit $\alpha_4 + \alpha_5 = 0{,}0025$ cm^{-1})
$3\nu_{CH}$	1,030	0,97651	0,97644	$0{,}68 \cdot 10^{-6}$	
$3\nu_{CH} + \nu_{CD}$	0,815	0,96985	0,97011		
$4\nu_{CH}$	0,784	0,9745	0,97145		

Aus B_0 und B_e berechnen Herzberg, Patat und Verleger (40) die Trägheitsmomente I_0 und I_e, die in der Tabelle V zusammen mit den entsprechenden C_2H_2-Werten wiederum für den alten und für den neuen Wert von h zusammengestellt sind.

Tabelle V.
Trägheitsmomente des C_2H_2- und C_2HD-Moleküls.

		$I = \frac{27{,}648}{B} \cdot 10^{-40}$ g·cm^2	$I = \frac{27{,}914}{B} \cdot 10^{-40}$ g·cm^2
C_2H_2	I_0	$23{,}492 \cdot 10^{-40}$	$23{,}718 \cdot 10^{-40}$
	I_e	23,355	23,580
C_2HD	I_0	27,888	28,156
	I_e	27,740	28,006

Für I_0 (C_2H_2) und I_0 (C_2HD) erhält man ähnlich wie bei HCN und DCN zwei Gleichungen mit den zwei unbekannten Kernabständen. Die Auflösung ergibt mit den Birgeschen Werten (25) für h und N_L:

$$r_e(C-H) = 1{,}057 \text{ ÅE} \quad r_e(C-C) = 1{,}199 \text{ ÅE},$$
$$r_0(C-H) = 1{,}057 \text{ ÅE} \quad r_0(C-C) = 1{,}204 \text{ ÅE},$$

während sich mit den Beardenschen Angaben (26) für h und N_L wiederum um 0,001 höhere Werte ergeben.

Der hier erhaltene Wert für den C-H-Abstand im C_2H_2-Molekül stimmt überraschend gut mit dem C-H-Abstand im HCN-Molekül überein. Diese gute Übereinstimmung hängt sicher damit zusammen, daß in beiden Fällen das H-Atom an ein dreifach gebundenes C-Atom gekoppelt ist.

Versuche von Herzberg und Mitarbeitern (40) und von Bradley und McKellar (41), C_2D_2-Banden im photographischen Ultrarot zu finden, sind fehlgeschlagen. Keiner dieser Autoren konnte Rotationsschwingungsbanden finden, die das schwere Azetylenmolekül als Träger haben.

4. Das Stickstoffwasserstoffsäuremolekül N_3H.

Durch Röntgen- (42) und Ramanuntersuchungen (43) konnte nachgewiesen werden, daß bei den Salzen der Stickstoffwasserstoffsäure NaN_3 und KN_3 in dem N_3^--Ion die Atome sowohl im festen wie im flüssigen Zustand auf einer Geraden angeordnet sind.

Zur Klärung der Frage, ob auch im isolierten freien N_3H-Molekül die N_3-Gruppe linear ist und ob, wenn das der Fall sein sollte, das H-Atom dann ebenfalls auf dieser Geraden liegt oder nicht, haben Herzberg, Patat und Verleger (44) die Absorption von gasförmigem N_3H im photographischen Ultrarot untersucht. Sie konnten eine intensive Absorptionsbande bei 10450 ÅE und eine schwächere bei 8080 ÅE finden, die der zweiten und dritten Oberschwingung der NH-Valenzschwingung ($3\,\nu_{NH}$ und $4\,\nu_{NH}$) entsprechen.

Die Fig. 5a zeigt die 1,045-μ-Bande des N_3H-Moleküls, außerdem ist der mittlere Teil der 1,045-μ-Bande in Fig. 5b vergrößert wiedergegeben.

Beide Banden zeigen eine einfache Serie von Linien mit ziemlich weiten Abständen und zwischen diesen eine engere, aber regelmäßige Feinstruktur. Hieraus folgt zunächst, daß zum mindesten bei einem Teil der Moleküle nicht alle

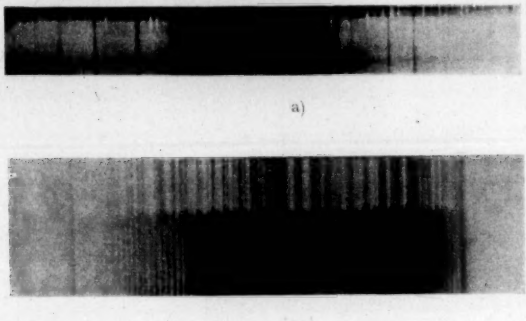


Fig. 5 a und b. Rotationsschwingungsbande des N_3H-Moleküls (aufgenommen in der ersten Ordnung des Darmstädter 3-m-Gitters auf Agfa-Platte 10501B).

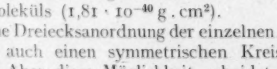
vier Atome auf einer Geraden liegen, denn wenn das der Fall wäre, sollte ein ebenso einfaches Spektrum beobachtet werden, wie es z. B. beim HCN der Fall war.

Auf der anderen Seite ist die beobachtete Feinstruktur wesentlich einfacher als die der Absorptionsbanden eines komplizierten Moleküls, bei dem alle Atome gewinkelt angeordnet sind, so daß es nahe lag, das beobachtete Spektrum mit einem einfachen Modell zu deuten.

Die eingangs erläuterte Entstehung einer $\perp$-Bande des symmetrischen Kreisels zeigt eine Reihe von intensiven Linien, von denen jede einen Q-Zweig darstellt, und dazwischen eine mehr oder weniger unregelmäßige Linienverteilung, die durch die P- und R-Zweige gebildet wird. Und das ist gerade die Struktur, die beim N_3H von Herzberg, Patat und Verleger (44) beobachtet worden ist. Daraus wäre zu folgern, daß es sich bei einem Teil um Moleküle handelt, die einen symmetrischen oder zum mindesten einen nahezu symmetrischen Kreisel darstellen.

Aus dem Linienabstand der gröberen Feinstruktur errechnet sich ein Trägheitsmoment von $I_A = 1{,}95 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g \cdot cm^2}$. Das ist ungefähr die Größe des Trägheitsmomentes des freien NH-Moleküls ($1{,}81 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g \cdot cm^2}$).

Eine Dreiecksanordnung der einzelnen Atome würde auch einen symmetrischen Kreisel ergeben. Aber diese Möglichkeit scheidet wegen der Größe des Trägheitsmomentes aus. Deshalb bleibt nur die Deutung übrig, daß die drei N-Atome sehr nahe auf einer Geraden liegen und das H-Atom sich seitlich von dieser Geraden befindet. Nur die Struktur



ergibt eine Trägheitsachse, für die das Trägheitsmoment so klein sein kann, wie es angegeben wurde. Die beiden anderen Trägheitsmomente sind dann sehr groß und nahezu gleich.

Auffällig ist allerdings, daß die beobachtete engere Feinstruktur sehr regelmäßig ist, wie aus der Reproduktion in Fig. 5b deutlich zu ersehen ist. Von kürzeren nach längeren Wellenlängen nehmen die Linienabstände langsam und gleichmäßig zu, während durch Überlagerung der Teilbanden eines exakt symmetrischen Kreisels eine wesentlich kompliziertere, unauflösbare Struktur zu erwarten ist. Schließlich ist die beim NH_3 gefundene engere Feinstruktur auf einen bestimmten Teil der ganzen Bande beschränkt. Herzberg, Patat und Verleger (44) halten es deshalb für sehr wahrscheinlich, daß die beobachtete engere Struktur gar nicht der für einen symmetrischen Kreisel geforderten Linienfolge entspricht, sondern daß diese viel zu schwach ist, um überhaupt beobachtet werden zu können. Die Autoren schließen vielmehr, daß die beobachtete engere Feinstruktur Molekülen zukommt, bei denen alle Atome linear angeordnet sind. Die engere Struktur zeigt deutlich das Aussehen einer Bande eines linearen Moleküls, zumal eine Nullücke auch vorhanden zu sein scheint.

Wenn sich diese Deutung als richtig erweisen sollte, so wäre damit die Existenz von zwei verschiedenen Modifikationen des N_3H-Moleküls erbracht. Neben Molekülen, bei denen das H-Atom nicht auf der von den drei N-Atomen gebildeten Achse liegt, sind auch noch solche vorhanden, bei denen alle vier auf einer Geraden angeordnet sind. Das mit plausiblen Kernabständen für ein lineares Molekül errechnete Trägheitsmoment stimmt tatsächlich mit dem beobachteten Wert von $70 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g \cdot cm^2}$ gut überein.

Unter Annahme eines N-N-Abstandes von 1,16 ÅE und eines N-H-Abstandes von 1,08 ÅE wird die beste Übereinstimmung mit den beobachteten Linien im Falle des gradlinigen N_3H erhalten. Der N-N-Abstand ist merklich größer als im Grundzustand das N_2-Molekül, bei dem er 1,09 ÅE beträgt.

5. Die Methylhalogenide CH_3Cl, CH_3Br und CH_3J.

Von den symmetrischen Kreiselmolekülen wurden in neuerer Zeit vor allen Dingen die Methylhalogenide CH_3Cl, CH_3Br und CH_3J untersucht. Über zwei kurzwellige $\perp$-Banden des Methylchlorids bei 7200 und 10000 ÅE haben Nielsen und Barker (45) berichtet. Die 1,0-μ-Bande wird der Kombinationsschwingung $\nu_4 + 3\,\nu_1$ zugeordnet, während die 0,72-μ-Bande keine eindeutige Einordnung zuläßt. Der mittlere Frequenzabstand der Q-Zweige bei der 1,0-μ-Bande beträgt 6,7 cm^{-1}. Die gleiche Bande und die den anderen Haliden entsprechende Absorption wurde auch von Verleger (46) gefunden, allerdings wesentlich schwächer als die von ihm ausführlich untersuchten langwelligeren Absorptionen bei 11100 ÅE.

In der folgenden Fig. 6 sind die von Verleger (46) aufgenommenen Rotationsschwingungen der Moleküle CH_3Br und CH_3J im Spektrogramm wiedergegeben.

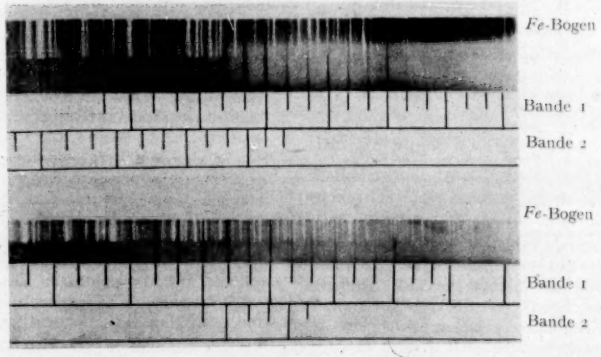


Fig. 6. Rotationsschwingungsspektren der CH_3Br- und CH_3J-Moleküle bei 11100 ÅE (aufgenommen in der ersten Ordnung des Darmstädter 3-m-Gitters auf Agfa-Platte 1050 B).

Der langwellige Teil ist durch eine bei 11300 ÅE liegende atmosphärische Wasserbande überlagert. Die Chloridbande liegt bei 11200 ÅE und ist wesentlich stärker von dieser sich über 200 ÅE ausdehnenden Wasserbande überlappt.

Die mittleren Linienabstände der Q-Zweige betragen für die drei Halogenide Chlor, Brom und Jod: 8,47 cm^{-1}, 9,39 cm^{-1} und 9,61 cm^{-1}.

Die Banden zeigen eine einfache Folge von nahezu äquidistanten Linien, die den für die $\perp$-Bande eines solchen Moleküls mit dreizähliger Symmetrieachse zu erwartenden charakteristischen Intensitätswechsel aufweisen. Jede dritte ist stärker als die beiden dazwischenliegenden, eine Erscheinung, die von Bennett und Meyer (6) an den im weiten Ultrarot untersuchten Schwingungen zuerst beobachtet worden ist. Dieser Intensitätswechsel rührt davon her, daß drei gleiche Kerne mit dem Spin $\frac{1}{2}$ vorhanden sind. Bei zweiatomigen Molekülen mit zwei gleichen Kernen ist jede zweite Linie intensiver, bei mehratomigen Molekülen mit drei gleichen Kernen jede dritte Linie. Jede einzelne dieser Linien stellt einen Q-Zweig dar, deren Abstände der Rotation um die Symmetrieachse entsprechen.

Durch Druckerhöhung in der Absorptionsröhre wird die bei niedrigem Druck vorhandene Bande 1 von einer zweiten (Bande 2) überlagert, deren Intensität und Gliederzahl mit wachsendem Druck zunimmt.

Wie beim CO_2 scheint auch bei den Methylhalogeniden eine zufällige Entartung darin zu bestehen, daß $\nu_1 \cong 2\,\nu_4$ ist. Durch diese Wechselwirkung tritt eine Kopplung auf, die eine Aufspaltung in zwei Zustände ergibt. Statt einer Kombinationsbande wird man auch hier zwei zu finden haben.

Die Banden bei 11100 ÅE wurden der Kombinationsschwingung $(2\,\nu_2 + \nu_1,\ 2\,\nu_4)$ zugeschrieben.

In der Tabelle VI sind alle bekannten Grund- und Kombinationsschwingungen der Methylhalogenide zusammengestellt.

Tabelle VI.

Grund- und Kombinationsschwingungen der Methylhalogenide CH_3Cl, CH_3Br und CH_3J.

Zuordnung	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3J	Charakter der Bande
ν_5	732	610	534	∥
ν_6	1020	957	885	⊥
ν_3	1355	1305	1252	∥
ν_4	1460	1450	1445	⊥
$\nu_6+2\nu_5$	2462			⊥
ν_1, $2\nu_4$	2880	2861	2855	∥, ∥
	2967	2972	2971	
ν_2	3047	3061	3074	⊥
$\nu_2+\nu_6$	3981			⊥, ∥, ∥
	4048			
	4090			
$\nu_3+\nu_1$, $2\nu_4$	4176			⊥, ∥
	4231			
$\nu_2+\nu_3$	4384			⊥
$\nu_2+2\nu_6$	4454			⊥
?	5400			⊥
$\nu_2+\nu_1$, $2\nu_4$	5900			⊥
$2\nu_2$	6050	6082	6120	∥, ⊥
$2\nu_2+\nu_1$, $2\nu_4$	8980	8970	9019	⊥
	8995	9037	9037	
$\nu_4+3\nu_1$	10000			⊥
?	13800			⊥

Die folgende Tabelle VII enthält die nach der Gleichung (5) berechneten Trägheitsmomente (in gr cm²) der Methylhalogenide. Außerdem enthält die Tabelle VII die C-X-Abstände, die unter der Annahme berechnet worden sind, daß der Winkel am Kohlenstoffatom nicht wesentlich vom Tetraederwinkel abweicht. Der C-H-Abstand ist wie im Methan 1,1 ÅE.

Tabelle VII.

Trägheitsmomente und Kernabstände der Methylhalogenide.

	CH_3F	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3J
I_A	$4{,}2\cdot10^{-40}$	$4{,}1\cdot10^{-40}$	$4{,}1\cdot10^{-40}$	$4{,}1\cdot10^{-40}$
I_B	90,0	90,0	90,0	90,0
r_{h-X}	1,4 ÅE	1,85 ÅE	2,0 ÅE	2,05 ÅE

Vergleicht man die Trägheitsmomente I_A mit dem des Methans ($I_A = 5{,}3\cdot10^{-40}$), so erkennt man sofort, daß die Halogenatome verkleinernd auf das Trägheitsmoment einwirken. Nach Teller (7) werden die H-Atome von den Halogenatomen ungefähr im gleichen Maße abgestoßen, wodurch das H-Dreieck immer näher an die Figurenachse herangedrängt wird, was eine Verkleinerung des Trägheitsmomentes nach sich zieht.

6. Das Methylalkoholmolekül CH_3OH.

Herzberg und Verleger (47) untersuchten das Rotationsschwingungsspektrum des CH_3OH-Moleküls und fanden die in Fig. 7 wiedergegebene Bande bei 9490 ÅE.

Die Bande ist ziemlich einfach und zeigt einen deutlichen P-, Q- und R-Zweig. Das Molekül stellt also ebenfalls einen nahezu symmetrischen Kreisel dar. Wegen der Kleinheit der Aufspaltung – der Linienabstand beträgt 1,4, die Rotationskonstante etwa 0,7 cm^{-1} – handelt es sich um eine ∥-Bande. Der Linienabstand entspricht also dem Trägheitsmoment um eine zur Kreiselachse senkrechte Achse. Das Trägheitsmoment stimmt gut mit dem überein, das man auf Grund plausibler Annahmen für die Kernabstände zu erwarten hatte. An beiden Enden des P- und R-Zweiges treten Unregelmäßigkeiten auf, die auf Abweichungen des Moleküls vom symmetrischen Kreiselmodell zurückzuführen sind. Auffällig ist ein deutlicher Intensitätswechsel bei einigen aufeinanderfolgenden Linien der Zweige; im P-Zweig von der Art: stark, schwach, schwach, stark . . ., im R-Zweig: stark, schwach, stark . . . Eine ⊥-Bande konnte bei diesem Molekül nicht gefunden werden. Eine endgültige Deutung dieser Bande wird nach Untersuchung des isotopen Moleküls, bei dem das sehr wahrscheinlich etwas seitlich sitzende H-Atom der OH-Gruppe durch ein D-Atom ersetzt ist, möglich sein.

7. Das Methylazidmolekül CH_3N_3.

Nach Untersuchungen von Blum und Verleger (48) zeigt das Methylazidmolekül bei 10000 ÅE eine schwache Absorptionsbande, die aus einem einfachen P-, Q- und R-Zweig besteht. Das Auftreten einer solchen einfachen ∥-Bande deutet auf einen symmetrischen Kreisel hin, die vier Atome

$$C{\equiv}N{=}N{\equiv}N$$

liegen also zum mindesten ungefähr auf einer Geraden. Dieses

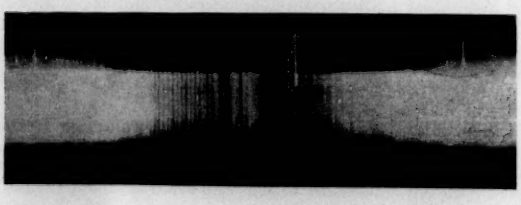


Fig. 7. Rotationsschwingungsbande des CH_3OH-Moleküls bei 9490 ÅE (aufgenommen in der zweiten Ordnung des Darmstädter 3-m-Gitters auf Agfa-Platte 950).

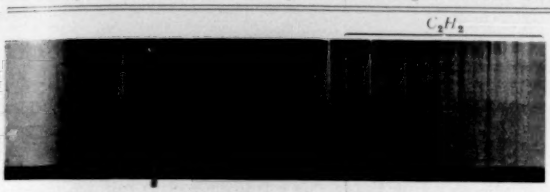


Fig. 8. Rotationsschwingungsbande des CH_3C_2H-Moleküls bei 10300 ÅE (aufgenommen in der zweiten Ordnung des Darmstädter 3-m-Gitters auf Agfa-Platte 1050 B).

Ergebnis steht im Widerspruch mit einem Befund von Brockway und Pauling (49), die aus Elektronenbeugungsmessungen schließen, daß das Molekül die gewinkelte Form $\overset{CH_3}{\diagdown}N{=}N{\equiv}N$ mit einem Winkel von 135° haben muß.

8. Das Methylazetylenmolekül CH_3C_3H.

Für das Methylazetylenmolekül ($CH_3{-}C{\equiv}CH$) kann angenommen werden, daß die $-C{\equiv}C{-}H$-Gruppe wie im Azetylen linear ist. Wenn diese Annahme richtig ist, dann stellt dieses Molekül einen symmetrischen Kreisel dar, bei dem die $-C{\equiv}C{-}H$-Gruppe die Kreiselachse bildet.

Herzberg, Patat und Verleger (49) haben das Rotationsschwingungsspektrum dieses Moleküls im photographisch zugänglichen Ultrarotgebiet untersucht und eine intensive Absorptionsbande nahe der Stelle der 3 ν_3-Schwingung des C_2H_2 bei 10300 ÅE gefunden. Eine Reproduktion dieser Bande zeigt Fig. 8, außerdem ist ein Teil der C_2H_2-Absorption zu sehen.

Die Bande wurde als zweite Oberschwingung der $C{-}H$-Schwingung gedeutet. Die Bande besteht aus einem deutlichen P- und R-Zweig und außerdem einem Q-Zweig, der dadurch bedingt ist, daß das Molekül einen symmetrischen Kreisel darstellt, für dessen $\parallel$-Bande die Auswahlregeln $\Delta K = 0$ und $\Delta J = 0, \pm 1$ Gültigkeit haben. Eine $\perp$-Bande konnte selbst bei einer Schichtdicke von 16,5 m nicht beobachtet werden. Auf jeden Fall ist durch diese Untersuchung sichergestellt worden, daß das Methylazetylenmolekül tatsächlich einen symmetrischen Kreisel darstellt und daß die vier Atome $-C{-}C{\equiv}C{-}H$ auf einer Geraden liegen.

Die Linienabstände betragen 0,75–0,45 cm^{-1}. Für das Trägheitsmoment im Grundzustand um die zur Kreiselachse senkrechte Achse ergibt sich je nach der Größe der zwei h-Werte:

$$I = 97{,}15 \quad \text{bzw.} \quad 98{,}05 \cdot 10^{-40}\ \text{g} \cdot \text{cm}^2.$$

Aus diesem Trägheitsmoment konnte unter der Annahme, daß der $\equiv C{-}H$- und $-C{\equiv}C$-Abstand derselbe ist wie im Azetylen und daß der $C{-}H$-Abstand der CH_3-Gruppe und die Valenzwinkel dieselben sind wie im Methan (50) der einzige noch unbekannte Kernabstand $-C{-}C-$ der Kohlenstoffeinfachbindung berechnet werden.

$$r_{C-C} = 1{,}462 \pm 0{,}005\ \text{ÅE}.$$

Dieser Wert hat natürlich zunächst nur für das Methylazetylenmolekül Gültigkeit. Es ist aber anzunehmen, daß auch bei anderen Molekülen dieser Abstand von derselben Größe ist.

9. Die Methanmoleküle CH_4 und CH_3D.

Methan ist eins der wichtigsten fünfatomigen Moleküle, das einige Aussicht auf eine mögliche Analyse hat. Mit einer absorbierenden Schichtdicke bis zu 20 m und bei Drucken bis zu 5 Atm. fanden Vedder und Mecke (51) CH_4-Banden bei 7250, 7880, 8400, 8600, 8900, 9700 und 9880 ÅE. Aus all diesen Banden ist deutlich zu erkennen, daß die Feinstruktur keineswegs so einfach ist, wie man aus den im weiten Rot liegenden 3,3-μ- und 1,6-μ-Banden geschlossen hatte.

Childs (52) untersuchte das photographische Rotationsschwingungspektrum zwischen 10000 und 12000 ÅE und konnte zwei neue Banden bei 10050 ÅE und 11230 ÅE auffinden. Das Trägheitsmoment im Grundzustand wurde zu

$$I = 5{,}267 \cdot 10^{-40}\ \text{g} \cdot \text{cm}^2$$

angegeben. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung dieses Trägheitsmomentes bietet wieder der Isotopieeffekt. Ginsburg und Barker (50) leiten aus den $\parallel$-Banden des CH_3D-Moleküls das Trägheitsmoment senkrecht zur C-D-Achse ab, woraus sich ein C-H-Abstand von 1,09 ÅE ergibt. Dieser Wert ist merklich größer als der im C_2H_2 oder HCN.

In der folgenden Tabelle IX sollen die Einzelkernabstände und Kraftkonstanten in C_2H_2, HCN, CH_4 und in den Grundzuständen der entsprechenden freien Radikale zusammengestellt werden (40).

Die Kraftkonstanten der freien Radikale wurden wie bei den betreffenden mehratomigen Molekülen aus dem ersten Schwingungsquant des Grundzustandes abgeleitet, nicht aus der Schwingungsfrequenz ω_0 oder ω_e.

Tabelle IX.
Einzelkernabstände und Kraftkonstanten.

	In C_2H_2	In CHN	In CH_4	Im Radikal
r_0C-H	1,057	1,057	1,093	1,127 ÅE
r_eC-H	1,057	(1,057)	—	1,117 ÅE
r_0C-C	1,204	—	—	1,311 ÅE
r_eC-C	1,199	—	—	1,308 ÅE
r_0C-N	—	1,154	—	1,171 ÅE
r_eC-N	—	(1,149)	—	1,169 ÅE
k_0C-H	5,85 (53)	5,70 (24)	5,55 (40)	3,95 10^5 dyn/cm
k_0C-C	15,6	—	—	9,20 10^5 dyn/cm
k_0C-N	—	18,1	—	15,8 10^5 dyn/cm

Wie die Gegenüberstellung zeigt, sind die Kernabstände der Radikale größer als die in den abgesättigten, chemisch stabilen Molekülen. Diese Tatsache spiegelt sich auch im Verhalten der Kraftkonstanten der Radikale wider, die durchweg kleiner sind als die derselben Bindung in den abgesättigten Molekülen. Beide Befunde sagen übereinstimmend aus, daß in den freien zweiatomigen Radikalen die zwei Atome lockerer aneinandergebunden sind als in den abgesättigten Molekülen. Wird einem C-H-Radikal im Grundzustand ein N-Atom hinzugefügt und so das HCN-Molekül gebildet, dann wird der C-H-Abstand merklich erniedrigt und die C-H-Bindung verfestigt. Als Grund führen Herzberg, Patat und Verleger (40) an, daß durch das Heranbringen des N-Atoms die lockernden Elektronen des C-H-Moleküls von der C-H-Bindung entfernt und für die C-N-Bindung benutzt werden. Die Entfernung der lockernden Elektronen aber bedeutet Verfestigung der C—H-Bindung. Das Entsprechende würde für die anderen Fälle gelten.

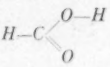
Es sei noch erwähnt, daß der Kernabstand und die Kraftkonstanten des oberen Zustandes der violetten CN-Banden im Gegensatz zum CN-Grundzustand den angegebenen Werten für HCN, nämlich $r_0 = 1{,}151$ ÅE und $k_0 = 17{,}1 \cdot 10^5$ dyn/cm, ziemlich gleich sind. Der Kernabstand der C-C-Einfachbindung, wie er von Herzberg, Patat und Verleger (49) aus dem Spektrum des Methylazetylens bestimmt worden ist, ist beträchtlich größer als der des freien C—C im Grundzustand.

10. Das Ameisensäuremolekül $HCOOH$.

Die Untersuchung der Ameisensäure von Herzberg und Verleger (47) ergab eine überraschend einfache Rotationsschwingungsbande bei 9800 ÅE.

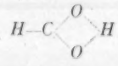
Die Bande zeigt einen einfachen P- und R-Zweig, die ziemlich weit aufgespalten sind. Zwischen dem P- und R-Zweig ist die Struktur etwas unregelmäßiger, so daß es den Autoren nicht ganz sicher erschien, ob auch ein Q-Zweig vorhanden ist oder ob P- und R-Zweig ohne Lücke ineinander übergehen. Aus der so überraschend einfachen Struktur der Bande folgt wieder eindeutig, daß das Molekül einem symmetrischen Kreisel sehr nahekommt. Eine lineare Anordnung der einzelnen Atome kommt nicht in Frage, dies würde auch nicht mit den Linienabständen verträglich sein.

Der Linienabstand in der Bande entspricht einer Rotationskonstante von ungefähr 2,1 cm^{-1}. Das Trägheitsmoment ergibt sich etwa zu $13 \cdot 10^{-40}$ g·cm^2. Dies ist sogar etwas kleiner als das Trägheitsmoment des freien CO. Herzberg und Verleger (47) glauben, daß, da nur eines der Trägheitsmomente eines Moleküls, wie $HCOOH$, so klein sein kann, es sich um das Trägheitsmoment um die Achse des symmetrischen Kreisels handeln muß, daß also die experimentell beobachtete Bande eine $\perp$-Bande ist. Bei einer Konstitution von



ist es wohl möglich, daß das kleinste Trägheitsmoment so klein sein kann, während die beiden anderen ziemlich groß sind, so daß sich näherungsweise ein symmetrischer Kreisel ergibt.

Allerdings ist auch, wie Herzberg und Verleger (47) erwähnen, die Form



nicht ganz ausgeschlossen, die vielleicht wegen der Resonanz zwischen den beiden C-O-Bindungen in Frage kommt (54).

11. Die Ammoniakmoleküle NH_3 und ND_3.

Das NH_3-Molekül ist ein symmetrischer Kreisel. Die beiden Trägheitsmomente und damit der N-H-Abstand und der Spitzenwinkel lassen sich aus der Rotationsfeinstruktur ermitteln. Für das NH_3-Molekül sind zur Bestimmung der zwei $\parallel$- und zwei $\perp$-Schwingungen je drei Konstanten nötig. Bekannt sind allerdings nur drei Grundfrequenzen, die von Barker (55) und von Migeotte und Barker (58) angegeben worden sind. Die fehlenden Gleichungen liefern wieder das Spektrum des isotopen ND_3-Moleküls (56, 57, 58).

Die Trägheitsmomente ergeben sich zu:

$$I_A(NH_3) = 2{,}78 \cdot 10^{-40}\ \text{g} \cdot \text{cm}^2,$$
$$I_A(ND_3) = 5{,}40 \cdot 10^{-40}\ \text{g} \cdot \text{cm}^2.$$

Hieraus leitet sich ein N-H-Abstand von

1,01 ÅE ab. Für die Höhe der Pyramide folgt ein Wert von 0,413 ÅE.

Chakravorti (59) berechnete die Verteilung der Ober- und Kombinationsschwingungen der ultraroten N_3H-Banden. Eine Zusammenstellung gibt die Tabelle X.

Tabelle X.

λ in μ	Badger-Mecke	Hettner	Hund	Chakravorti
1071	ν_1	ν_1	ν_1	ν_1
1032				
6,13	ν_2	ν_2	ν_2	ν_2
5,14	—	$2\nu_1$	$2\nu_1$	$2\nu_1$
4,05	$\nu_1+\nu_2$	$\nu_1+\nu_2$	$\nu_1+\nu_2$	$\nu_1+\nu_2$
3,66	—	—	$3\nu_1$	$3\nu_1$
2,998	—	$2\nu_2$	$2\nu_2$	$2\nu_2$
1,967	—	$3\nu_2$	$3\nu_2$	$2\nu_2+2\nu_1$
1,663	$\nu_1+3\nu_2$	$\nu_1+3\nu_2$	$\nu_1+3\nu_2$	$\nu_1+3\nu_2$
1,513	—	$4\nu_2$	$4\nu_2$	$4\nu_2$
1,307	$\nu_1+4\nu_2$	$\nu_1+4\nu_2$	$\nu_1+4\nu_2$	$\nu_1+4\nu_2$
1,212	—	$5\nu_2$	—	$5\nu_2$
1,023	$\nu_1+5\nu_2$	$\nu_1+5\nu_2$	$\nu_1+5\nu_2$	$6\nu_2$
0,880	—	—	—	$7\nu_2$
0,792	—	—	—	$8\nu_1+3\nu_2$
0,647	—	—	—	$11\nu_1+3\nu_2$

Teilanalysen der vier NH_3-Banden bei 10230, 7920, 6470 und 5490 ÅE gibt Chao (60). Selbst mit höherer Dispersion ist diesem Autor bis jetzt keine ausreichende Analyse gelungen. Außer den von Chao untersuchten Banden konnte Verleger (61) eine starke ausgedehnte und meßbare Absorption im Bereich von 11600–12400 ÅE aufnehmen. Diese Bande hat das gleiche Aussehen wie die 10230-Bande und es ist auch sehr wahrscheinlich, daß sie ebenfalls, wie die letztere, aus zwei getrennten Banden besteht, wobei die stärkere die weiter im Roten liegende ist. Außer diesen intensiven Banden konnte noch eine weitere schwächere Absorption bei 12660 ÅE andeutungsweise aufgenommen werden, deren Struktur aber wesentlich einfacher ist als die der kurzwelligen intensiven Bande. Die Bande besteht aus einer Reihe von Linien, zwischen denen eine schwache Feinstruktur zu erkennen ist. Eine gleiche Bande mit ebenso einfacher Struktur folgt der 10230-Bande, auch hier konnte eine einfache Folge von intensiven Linien mit dazwischenliegender systematischer Feinstruktur bei 10900 ÅE aufgenommen werden.

12. Die Wassermoleküle H_2O, HDO und D_2O.

Das gewinkelte H_2O-Molekül stellt einen asymmetrischen Kreisel dar. Wie schon eingangs gesagt, ist die Rotationsstruktur eines solchen Moleküls äußerst kompliziert. Gelingt die Analyse, so sind damit alle drei Trägheitsmomente gegeben, wovon allerdings nur zwei unabhängig sind, denn bei ebenen Molekülen ist ein Trägheitsmoment gleich der Summe der beiden anderen. Der OH-Abstand und der Valenzwinkel α sind die weiteren Größen, die sich dann zwangsläufig ergeben.

Mecke und Mitarbeiter (62) haben eine Reihe von Wasserbanden analysiert und den so lange fraglichen Valenzwinkel festgelegt. Die Ergebnisse sind:

$$I_A = 0{,}996 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g \cdot cm^2},$$
$$I_B = 1{,}908,$$
$$I_C = 2{,}981,$$
$$O{-}H = 0{,}995\ \text{ÅE},$$
$$\alpha = 105^\circ.$$

Die Grundschwingungen der Moleküle HDO und D_2O wurden von Wood (63), von Rank, Larsen und Bordner (64), von Sleator und Barker (65) und von Bartholomé und Clusius (66) durch die Untersuchung des Raman- und des weiten Ultrarotspektrums bestimmt. Die Rotationsschwingungsspektren dieser Moleküle im photographischen Ultrarot haben Herzberg und Verleger (67) untersucht. Sie fanden vier Banden, von denen zwei dem HDO und zwei dem D_2O-Molekül zugeschrieben wurden. Je eine der beiden Banden ist sehr intensiv, sie liegen bei 9400 und 11600 ÅE und entsprechen offenbar der starken H_2O-Bande bei 9400 ÅE. Die schwächeren Banden treten bei 10000 und 11000 ÅE auf und bilden ein Analogon zu der schwachen H_2O-Bande bei 9040 ÅE.

Die Feinstrukturanalyse ist noch nicht beendet. Auf Grund dieser Ergebnisse wird es aber möglich sein, die Frage entscheiden zu können, wie weit die geometrische Konfiguration, also Kernabstände und Valenzwinkel, der drei Moleküle H_2O, HDO und D_2O übereinstimmt.

13. Das Cyansäuremolekül $HNCO$.

Bei dem $HNCO$-Molekül hatten Herzberg und Verleger (47) eine ähnlich einfache Struktur wie bei dem von Herzberg, Patat und Verleger (44) untersuchten N_3H-Molekül erwartet. Die bei 10310 ÅE liegende Absorptionsbande ist jedoch viel komplizierter.

Danach ist es äußerst unwahrscheinlich, daß im $HNCO$ analog zum N_3H die drei Atome NCO nahezu auf einer Geraden angeordnet sind. Die Feinstruktur der Bande spricht vielmehr für einen stark asymmetrischen Kreisel, bei dem wegen der großen Ausdehnung der Bande das kleinste Trägheitsmoment ziemlich klein ist. Man hat daher entweder mit einer starken Winkelung oder mit einer Dreiecksstruktur der NCO-Gruppe zu rechnen.

Die Zahl der Moleküle, deren photographische Rotationsschwingungsspektren in der neuesten Zeit mit dem Ziele einer Strukturbestimmung untersucht worden sind, dürfte damit erschöpft sein. Sicher wird die Zahl dieser Beispiele in der nächsten Zeit noch vermehrt werden, allerdings wird es sich dabei immer um solche Moleküle handeln, deren Trägheitsmomente nicht zu groß sind.

Abschließend sollen nun noch einige Arbeiten erwähnt werden, die von Mecke und seinen Mitarbeitern an einer großen Reihe einfacher substituierter Kohlenwasserstoffe mit anderen Zielen ausgeführt worden sind.

Mecke und Vierling (68) haben in ausführlichster Weise den Einfluß des Aggregatzustandes und den Einfluß der Ringbildung und Ringerweiterung auf die Bandenlage und die Bandenform untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle XI zusammengestellt.

Tabelle XI.

Substanz	Zustand	Frequenz cm^{-1}	$\Delta\nu$	$\frac{\Delta\nu}{\nu}\cdot 10^3$
CH_3Cl	gasförmig	11265	(7)	(0,6)
	flüssig	11258		
CH_3Br	gasförmig	11343	37	3,2
	flüssig	11306		
C_2H_5Cl	gasförmig	11126	33	3
	flüssig	11093		
C_2H_5Cl	gasförmig	11576	39	3,3
	flüssig	11537		
C_2H_4O	gasförmig	11318	22	2
	flüssig	11296		
H_2O	gasförmig	13830	530	38
	flüssig	13300		
NH_3	gasförmig	15442	192	12,5
	flüssig	15250		
HCN	gasförmig	12636	136	10
	flüssig	12500		
C_5H_{12}	gestr.	10975	251	2,3
C_6H_{14}	gestr.	10952		
C_6H_{12}	ringf.	10701	86	7,9
$C_6H_{11}OH$	ringf.	10866		
C_4H_6	gestr.	11545	109	9,5
C_6H_6	ringf.	11436		
C_2H_4O	Dreir.	11296	247	22
$C_4H_8O_2$	Sechsr.	11049		

Die Verlagerung der Flüssigkeitsbanden gegenüber den entsprechenden bei Gasen erfolgt in allen Fällen nach größeren Wellenlängen. Die Absolutbeträge weichen allerdings stark voneinander ab. Die Unterschiede treten noch deutlicher hervor, wenn an Stelle der Frequenzverschiebung $\Delta\nu$ die relative Frequenzänderung $\Delta\nu/\nu$ angegeben wird, was in der letzten Spalte der Tabelle XI geschehen ist. Der Übergang von dem gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand zieht außer einer Bandenverschiebung eine Änderung in der Form der Absorptionskurve nach sich. Neben dem Verschwinden der Feinstruktur tritt eine Verbreiterung der Absorptionsbande und eine Änderung der Absorptionsstärke auf. Die Frequenzerniedrigung konnte durch ein Zusatzpotential anziehender Kräfte der Nachbarmoleküle berücksichtigt werden. Die Größe dieser Nachbarkräfte entspricht dem Ausdruck $\Delta\nu/\nu\,(\nu_0\cdot\nu_m)^2$, der bei allen untersuchten Molekülen trotz der großen Unterschiede in den relativen Verschiebungen die gleiche Größenordnung hatte.

Die Beeinflussung der *C-H*-Schwingung durch einen Ringschluß (Hexan-Zyklohexan, Butadien-Benzol) und die Erweiterung eines Dreierringes zum Sechserring (Äthylenoxyd-Dioxan) ergibt ebenfalls eine Frequenzerniedrigung. Der Vergleich des Hexans mit Zyklohexan und Benzol ist schon früher von Márton (69) durchgeführt worden. Auch hier wurden geringe Verlagerungen der Banden nach größeren Wellenlängen beobachtet. Mecke und Vierling (68) erweitern diese Ergebnisse. Die Frequenzverschiebung durch den Ringschluß ist bedeutend. Sie beträgt für Hexan-Zyklohexan 250 cm^{-1}. Benzol ist von Barnes und Furweiler (70) untersucht worden, sie fanden die dritte *C-H*-Oberschwingung bei 8744 ÅE. Mecke und Vierling (68) bestätigen die Bande, die um 110 cm^{-1} gegenüber Butadien nach größeren Wellen verschoben ist.

Die Verlagerung des Absorptionsmaximums beim Übergang vom Dreier- zum Sechserring beträgt beim Äthylenoxyd-Dioxan 250 cm^{-1} und erfolgt in der gleichen Richtung wie im obigen Beispiel. Äthylenoxyd absorbiert stärker als Dioxan.

Mecke und Vierling (68) konnten damit zeigen, daß der Ringschluß und die Ringerweiterung in noch stärkerem Maße als die Kondensation bindungslockernd auf die *CH*-Frequenz einwirken.

Die von Timm und Mecke (71) ausgeführten Intensitätsmessungen an den Rotationsschwingungsbanden der Halogenderivate des Methans, Äthans und Äthylens hatten den Zweck, über das elektrische Verhalten der *C-H*-Bindung eine Aussage zu erhalten.

Die Lagebestimmung einer Bande und die Untersuchung ihrer Feinstruktur ermöglicht die Festlegung des geometrischen Verhaltens der *C-H*-Bindung und ermittelt das Gesetz der Massenverschiebung. Über die gleichzeitig stattfindende Ladungsverschiebung aber kann die Untersuchung der Intensitätsverteilung innerhalb einer Serie von Oberschwingungen Auskunft geben.

Timm und Mecke (71) bestimmen für 18 Halogenderivate des Methans, Äthans und

Äthylens die Gesamtabsorption der dritten *C-H*-Oberschwingung durch photographische Photometrie im Bereich von 0,8–0,9 μ. Für den Zusammenhang zwischen dem Dipolmoment einer Verbindung und der Absorptionsstärke ihrer Banden leiten Verfasser im Anschluß an frühere Rechnungen von Dunham (72) eine Gesetzmäßigkeit ab. Unter der Annahme, daß alle *C-H*-Valenzen einer Verbindung untereinander gleich sind, lassen sich aus der Gesamtabsorption sog. Übergangsmomente μ_{0v} pro *C-H*-Bindung berechnen. Dann läßt sich das Dipolmoment als Funktion des Kernabstandes näherungsweise durch eine Potenzreihe darstellen und damit ist die Möglichkeit vorhanden, den Verlauf des Dipolmomentes in Abhängigkeit vom Kernabstand für eine homöopolare Bindung experimentell durch Intensitätsmessungen an Oberschwingungen zu bestimmen. Im Ergebnis zeigt sich nun, daß bei den untersuchten Molekülen die Proportionalität zwischen Absorptionsstärke und Zahl der *C-H*-Bindungen im Molekül abgesehen vom Methan und von den Dihydriden des Äthans in erster Näherung gut erfüllt ist.

In einer Arbeit von Gänswein und Mecke (73) wird der Einfluß des Sättigungscharakters untersucht. Insgesamt werden die Absorptionsspektren von Äthan, Propan, *n*-Butan, *n*-Pentan, *n*-Hexan; Äthylen, Propylen, *i*-Butylen, Butaden; Azetylen, Diazetylen, Vinylazetylen und Äthylenoxyd aufgenommen. Von allen Substanzen wurde die dritte Oberschwingung beobachtet und genau festgelegt, während dies für die zweite und vierte Oberschwingung nur in Ausnahmefällen (CH_4, C_2H_2, C_3H_8, C_6H_{14}) möglich war.

Hierbei zeigte sich, daß der Sättigungscharakter der *C-C*-Bindung einen wesentlichen Einfluß auf die Frequenzlage und damit auf die Bindungsfestigkeit der *C-H*-Valenz hat. Den verschiedenen Sättigungsgraden kommen getrennte Absorptionsgebiete zu. Und zwar liegen die dritten Oberschwingungen der

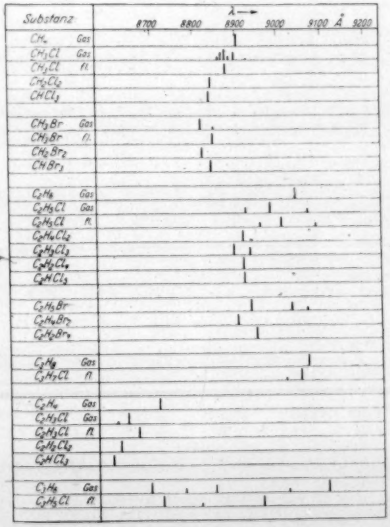
Methanderivate	von 8800–8900 ÅE
Paraffine	von 8950–9150 ÅE
Olefine	von 8600–8750 ÅE
Azetylene	von 7850–7900 ÅE.

Vom gesättigten zum ungesättigten Kohlenwasserstoff nimmt die Frequenz merklich zu, so daß es möglich ist, aus der Lage der Absorption den Sättigungsgrad der Verbindung zu bestimmen.

Vierling und Mecke (74) untersuchen die Änderung der Absorptionsstärke, Lage und Form der *C-H*-Banden durch Halogeneinbau in Kohlenwasserstoffen. Die schrittweise Substitution des Wasserstoffes durch die Halogene Chlor und Brom ergeben wiederum Frequenzverschiebungen und Änderungen in der Form der Absorptionskurve, die aber nun wesentlich geringer sind als die oben nachgewiesenen Einflüsse des Sättigungscharakters.

In der folgenden Tabelle XII geben Mecke und Vierling (74) die Lagen der von ihnen untersuchten Absorptionsbanden an.

Tabelle XII.



Mit wachsender Zahl der Halogenatome im Molekül wird bei allen Substanzen ein Schmalerwerden der Banden beobachtet, was einmal auf die Vergrößerung des Trägheitsmomentes, zum größten Teil jedoch auf die Verminderung der Zahl der *C-H*-Bindungen im Molekül zurückzuführen ist. Die Absorptionsverlagerung und die Formänderung der Absorptionskurve ist für die einzelnen Molekülreihen sehr verschieden.

Mecke (75) hat dann auf Grund eines mechanischen Molekülmodells eine theoretische Deutung dieser interessanten Resultate gegeben und eine Berechnung von anharmonischen Valenzschwingungen mehratomiger Moleküle durchgeführt. Hier wird auch der Beweis dafür angetreten, daß es sich bei den Frequenzänderungen durch Halogensubstitution nicht um das Mitschwingen der Halogenatome, sondern nur allein um echte Änderung der Bindungsfestigkeit in der *C-H*-Valenz handeln kann. Das

Mitschwingen anderer Atome, der Resonanzeffekt gleichartiger *C-H*-Valenzen und der Einfluß der Anharmonizität der Bindung auf die Frequenzlage erfahren hier eine ausführliche Diskussion.

Literaturverzeichnis.

1) R. Mecke, Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik (A. Eucken und K. L. Wolf), Bd. 9/II, S. 339, 1934.
2) D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1931.
3) H. Rademacher und F. Reiche, Zeitschr. f. Phys. **41**, 453, 1927.
4) S. L. Gerhard und D. M. Dennison, Phys. Rev. **43**, 197, 1933.
5) I. P. Cooley, Astrophys. Journ. **62**, 73, 1925.
6) N. H. Bennett und C. F. Meyer, Phys. Rev. **32**, 888, 1927.
7) E. Teller, Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik (A. Eucken und K. L. Wolf), Bd. 9/II, S. 43, 1934.
8) A. Eucken, Zeitschr. f. Phys. **37**, 714, 1926.
9) E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. **71**, 250, 1931.
10) D. M. Dennison, Phys. Rev. **41**, 304, 1932.
11) A. Langseth und I. R. Nielsen, Zeitschr. f. phys. Chem. B. **19**, 427, 1932.
12) A. Adel und V. M. Slipher, Phys. Rev. **46**, 240, 1934.
13) G. Herzberg und H. Verleger, Phys. Rev. **48**, 706, 1935.
14) A. Adel und D. M. Dennison, Phys. Rev. **43**, 716, 1933.
15) A. Adel und D. M. Dennison, Phys. Rev. **44**, 99, 1933.
16) W. V. Houston und C. M. Lewis, Proc. Nat. Acad. Sc. **17**, 220, 1931.
17) P. E. Martin und E. F. Barker, Phys. Rev. **41**, 291, 1932.
18) E. F. Barker und A. Adel, Phys. Rev. **44**, 185, 1933.
19) R. M. Badger und I. L. Binder, Phys. Rev. **37**, 800, 1931.
20) G. Herzberg und J. W. T. Spinks, Proc. Roy. Soc. London **147**, 434, 1934.
21) W. Scheib und K. Hedfeld, Zeitschr. f. Phys. **91**, 792, 1934.
22) G. Herzberg, F. Patat und H. Verleger, Zeitschr. f. Phys. **102**, 12, 1936.
23) C. A. Bradley und A. McKellar, Phys. Rev. **46**, 664, 1934.
24) E. F. Barker und P. F. Bartunek, Phys. Rev. **48**, 516, 1935.
25) R. T. Birge, Phys. Rev. **40**, 228, 319, 1932.
26) I. Bearden, Phys. Rev. **48**, 385, 1935.
27) F. W. Aston, Nature **135**, 541, 1934.
28) V. Weißkopf, Phys. Zeitschr. **34**, 1, 1933.
29) G. Hettner, Phys. Zeitschr. **27**, 787, 1926; Kußmann, Zeitschr. f. Phys. **48**, 831, 1928; H. Becker, Zeitschr. f. Phys. **59**, 583, 1930; G. Lasareff, Zeitschr. f. Phys. **64**, 598, 1930; H. Kühne, Zeitschr. f. Phys. **84**, 722, 1933; G. Grasse, Zeitschr. f. Phys. **89**, 261, 1934.
30) G. Herzberg und H. Verleger, Verh. der Dtsch. Phys. Ges. **15**, 17, 1934.
31) G. Herzberg und J. W. T. Spinks, Zeitschr. f. Phys. **91**, 386, 1934.
32) K. Hedfeld und R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **64**, 151, 1930; W. H. J. Childs und R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **64**, 169, 1930; R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **64**, 173, 1930.
33) K. Hedfeld und P. Lueg, Zeitschr. f. Phys. **77**, 446, 1932.
34) W. Lochte-Holtgreven und E. Eastwood, Zeitschr. f. Phys. **79**, 450, 1932.
35) R. Mecke, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **17**, 1, 1932.
36) G. B. B. M. Sutherland, Phys. Rev. **43**, 883, 1933.
37) G. W. Funke, Zeitschr. f. Phys. **99**, 341, 1936.
38) H. M. Randall und E. F. Barker, Phys. Rev. **45**, 124, 1934.
39) G. Herzberg, F. Patat und J. W. T. Spinks, Nature **133**, 951, 1934; Zeitschr. f. Phys. **92**, 87, 1934.
40) G. Herzberg, F. Patat und H. Verleger, Zeitschr. f. Phys. **102**, 1, 1936.
41) C. A. Bradley und A. McKellar, Phys. Rev. **46**, 236, 341, 664, 1934.
42) P. P. Ewald und C. Hermann, Strukturberichte 1913–1926.
43) A. Langseth, I. R. Nielsen und Y. U. Sorensen, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **27**, 100, 1934.
44) G. Herzberg, F. Patat und H. Verleger, Zeitschr. f. Elektrochemie **41**, 522, 1935.
45) A. H. Nielsen und E. F. Barker, Phys. Rev. **46**, 970, 1934.
46) H. Verleger, Zeitschr. f. Phys. **98**, 342, 1935.
47) G. Herzberg und H. Verleger, Physik. Zeitschrift **37**, 444, 1936.
48) E. Blum und H. Verleger, noch nicht erschienen.
49) G. Herzberg, F. Patat und H. Verleger, Physik. Zeitschr. **36**, 625, 1935; siehe auch Journ. Chem. Phys. 1936, im Druck.
50) N. Ginsburg und E. F. Barker, Journ. Chem. Phys. **3**, 668, 1935.
51) H. Vedder und R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **86**, 137, 1933.
52) W. H. J. Childs, Proc. Roy. Soc. London **153**, 555, 1936.
53) W. F. Colby, Phys. Rev. **41**, 388, 1935.
54) R. S. Mulliken, Journ. Chem. Phys. **3**, 564, 1935.
55) E. F. Barker, Phys. Rev. **33**, 684, 1929.
56) A. Dadieu und H. Klopper, Wiener Anz. **127**, 1935.
57) E. F. Barker und M. V. Migeotte, Phys. Rev. **47**, 812, 1935.
58) M. V. Migeotte und E. F. Barker, Phys. Rev. 1936, im Druck.
59) S. K. Chakravorti, Ind. Phys. Math. Journ. **5**, 25, 1934.
60) S. H. Chao, Phys. Rev. **48**, 569, 1935.
61) H. Verleger, Naturwiss. **24**, 237, 1936.
62) R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **81**, 313, 1933; W. Baumann und R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **81**, 445, 1933; K. Freudenberg und R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **81**, 465, 1933; vgl. auch Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 9/II, 1934.

63) R. W. Wood, Phys. Rev. **45**, 392, 1934.
64) D. H. Rank, K. D. Larsen und E. R. Bordner, Journ. Chem. Phys. **2**, 464, 1934.
65) W. W. Sleator und E. F. Barker, Phys. Rev. **46**, 336, 1934.
66) E. Bartholomé und K. Clusius, Naturwiss. **22**, 420, 1934.
67) G. Herzberg und H. Verleger, Physik. Zeitschrift **35**, 622, 1934.
68) R. Mecke und O. Vierling, Zeitschr. f. Phys. **96**, 559, 1935.
69) L. Márton, Zeitschr. f. phys. Chem. **117**, 97, 1925.
70) A. Barnes und W. Furweiler, Phys. Rev. **32**, 618, 1928.
71) B. Timm und R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **98**, 363, 1936.
72) I. L. Dunham, Phys. Rev. **34**, 438, 1929; **35**, 1347, 1930.
73) P. Gänswein und R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **99**, 189, 1936.
74) O. Vierling und R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **99**, 204, 1936.
75) R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **99**, 217, 1936.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisch-Technische Reichsanstalt, September 1936.

(Eingegangen 3. November 1936.)

ZUSCHRIFTEN.

Über die Elektrostriktion starker Elektrolyte.

Von E. Ernst und J. Truka.

In der letzten Zeit ist die Frage nach dem wahren Dissoziationsgrad der starken Elektrolyte öfter behandelt worden[1]). Wir wollen im folgenden einen Beitrag dazu liefern, und zwar auf Grund der Elektrostriktion. Infolge der Ionenhydratation tritt bekanntlich beim Lösen von Elektrolyten eine Volumenverminderung auf[2])[3]); in der Lösung hat z. B. 1 Mol KCl anstatt seines wahren Molvolumens von $V = 37{,}52$ ccm das scheinbare Molvolumen von $\varphi = 28{,}50$ ccm. Der Betrag von $V - \varphi = 9{,}02$ ccm zeigt die Volumenverminderung infolge der Ionenbildung an, diese ist von der Konzentration abhängig. Wir glauben nun, daß die genaue Betrachtung dieser Größe interessante Aufschlüsse über die Flüssigkeiten und Lösungen ermöglichen wird.

Aus dem Molgewicht G und aus dem spezifischen Gewicht wird zuerst das Molvolumen V der zu lösenden Substanz berechnet; ist nun das spezifische Gewicht der Lösung s, so beträgt die Volumenkontraktion pro Mol in dieser Verdünnung $v = \frac{w}{1000\, s - G} + V - 1000$, wo w das spezifische Volumen des Wassers bedeutet. (Die Konzentration ist hier in Normalität angegeben.) Aus den v-Werten bei verschiedenen Konzentrationen läßt sich durch Extrapolation ein v_∞-Wert ermitteln.

Wie man einen „Dissoziationsgrad" aus den Leitfähigkeiten als $\alpha_A = \frac{A}{A_\infty}$ berechnen kann, so ist es auch möglich, aus dem Quotienten der Volumenverminderungen bei der fraglichen und bei unendlicher Verdünnung eine Größe $\alpha_v = \frac{v}{v_\infty}$ zu ermitteln. Tabelle I gibt diese Werte wieder. Man sieht, daß die α_v-Werte größer sind als die α_A-Werte bei der gleichen Konzentration. Alle gegen die aus der Leitfähigkeit bestimmten Dissoziationsgrade vorgebrachten Einwände gelten auch für unsere Werte, insbesondere ist es nicht möglich, sie als

1) Falkenhagen, Elektrolyte, 1932; Struktur elektrolytischer Lösungen, Erg. d. exakten Naturwiss. **14**, 130, 1935.
2) Nernst, Theoretische Chemie, 11. Auflage, S. 447–455, 1926.
3) Carrera-Levi, 1900, zit. Chwolson IV, **2**, 265, 1927.

Tabelle I.

$\alpha_v = \frac{v}{v_\infty}$ mit 10^6 multipliziert.

Substanz	Normalität			
	0,1	0,5	1	4
HCl	977	954	939	—
KOH	970	945	899	717
KCl	963	897	833	—
$NaCl$	967	907	846	616
KF	963	892	858	705
NaF	967	925	865	—
RbF	—	897	876	729
$RbCl$	964	918	862	647
$RbBr$	964	895	833	658
RbJ	963	890	824	625
$^1/_2\, MgCl_2$	968	925	874	—
$^1/_2\, CaCl_2$	962	909	872	817
$^1/_2\, Ca(NO_3)_2$	963	850	812	625 ($n=5$)
$^1/_2\, MgSO_4$	916	803	—	617

wahre Dissoziationsgrade anzusehen. In der Tabelle II sind einige Zahlenwerte theoretischer und experimenteller Herkunft zusammengestellt. Nach dem oben Gesagten ist aber ein Vergleich zwischen diesen Werten nicht ohne weiteres zulässig.

Tabelle II.

Substanz	0,1 n KCl	0,1 n $NaNO_3$
α Debye-Hückel	1,000	1,000
α Nernst[1])	0,975	0,973
α_v	0,963	0,967
α_A	0,861	0,828

Es darf zur Theorie dieser Frage bemerkt werden, daß es bekanntlich öfters versucht wurde, auf die ionisatorische Volumverminderung die Planck'sche Differentialgleichung $\frac{d \ln k}{dp} = -\frac{V}{RT}$ anzuwenden[2]), indem man untersuchte, wie sich die Leitfähigkeit der Elektrolyte bei Drucken von 500 bis 10000 Atm. verhält. Im allgemeinen sind nun die

1) Drude-Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 79, 1894.
2) Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 8. Auflage, S. 232, 1927.

Ergebnisse von Fink[1]), Fanjung[2]), Tammann[3,4]), Körber[5]), Zismann[6]) mit dieser Gleichung nicht im Einklang und zeigen, daß die Dissoziation der starken Elektrolyte mit steigendem Druck sich kaum ändert, die der schwachen hingegen zunimmt, was insofern sehr gut verständlich ist, als eben für die starken Elektrolyte die Gleichung prinzipiell nicht anwendbar ist.

Pécs (Ungarn), Medizinisch-Physikalische Universität.

(Eingegangen 17. Juli 1936.)

1) Fink, Ann. d. Phys. u. Chem., neue Folge, **26**, 481, 1885.
2) Fanjung, Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 673, 1894.
3) Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 728, 1895.
4) Tammann, Ann. d. Phys. u. Chem. **69**, 767, 1899.
5) Körber, Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 212, 1909.
6) Zismann, The physic. Review (sec. Series) **39**, 151, 1932.

BESPRECHUNGEN.

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten.

O. Fink, Zur Thermodynamik strenger und milder Winter. 62 S. Mit 5 Fig., 12 Tabellen und 42 Karten. Würzburg 1936. Konrad Triltsch.

Die verschiedenen Typen von strengen Wintern werden eingehend untersucht, wobei auch die Rolle der Verstärkung oder Schwächung der allgemeinen Zirkulation behandelt wird. In einem weiteren Kapitel wird der Zusammenhang zwischen Schneebedeckung und Kälteperioden untersucht. Neben veränderter Zirkulation ist vor allem die Ausbildung polarer Druck- und Temperaturwellen an strenge Winter geknüpft. Auch stratosphärische Vorgänge müssen als mitbestimmend angenommen werden. Fritz Müller.

W. Meißner, Chemischer Grundatlas. Ein Handbuch für den Unterricht in geschichtlicher, technischer, anorganischer und allgemeiner Chemie, einschließlich der Mineralogie. 30 (größtenteils vielfarbige) Karten, nebst 345 Abb. und 15 Tabellen. Leipzig 1935. R. Noske. RM 2.85.

Der Chemische Grundatlas von W. Meißner bietet eine originelle Darstellung der geschichtlichen, technischen, anorganischen und allgemeinen Chemie, einschließlich der Mineralogie. Der Verfasser gibt in den ersten beiden Abschnitten chemisch-geschichtliche und chemisch-technische Darstellungen in sehr klarer und übersichtlicher Form und gestaltet diese Übersicht durch zahlreiche Abbildungen sehr lebendig. In dem sich anschließenden dritten Abschnitt, welcher den größten Raum einnimmt, wird die anorganische und allgemeine Chemie in Form von graphischen Darstellungen und Tabellen gebracht. Sowohl die Karten und Tabellen als auch die beigegebenen Erläuterungen ermöglichen dem Studierenden, die Zusammenhänge, welche auf dem genannten Gebiete bestehen, in anschaulicher Form zu erkennen. Der vorliegende Chemische Grundatlas ist eine „kleine Ausgabe" des vor einiger Zeit erschienenen „Chemischen Handatlas" (Braunschweig) des gleichen Verfassers. — Die vorliegende kleine Ausgabe bringt den einem üblichen Lehrbuch entsprechenden Stoff. Gute Ausstattung und niedriger Preis seien hervorgehoben. Der Atlas wird beim Unterricht und Studium gute Dienste leisten. H. Carlsohn.

F. Reuter, Die synoptische Darstellung der $^1/_2$jährigen Druckwelle. Veröffentlichungen des Geophysika'ischen Instituts der Universität Leipzig. Band VII, Heft 5. 39 S. Mit 5 Abb. auf 11 Tafeln und 17 Karten. Leipzig 1936. Im Selbstverlag des Institutes. RM 3.—.

Der Verfasser stellt in dieser Arbeit die Ergebnisse zusammen, die er in verschiedenen Untersuchungen über die $^1/_2$jährige Luftdruckwelle gefunden hat (siehe insbesondere: F. Reuter, Der Nachweis des Vorhandenseins der $^1/_2$jährigen Luftdruckperiode, Gerl. Beitr. z. Geophys. **46**, H. 4. 1936). Es wird die räumliche und zeitliche Verteilung der Phasen und Amplituden der Welle synoptisch untersucht und eine Aufteilung der halbjährigen Zirkulation in eine primäre tropische und eine sekundäre außertropische gefunden. Ein bemerkenswertes Ergebnis ist ferner, daß sich auch langjährige Schwankungen der Phasen und Amplituden der $^1/_2$jährigen Welle nachweisen lassen. Auch der zunächst nur vermutbare Zusammenhang zwischen $^1/_2$jähriger Luftdruckwelle und dem europäischen Monsun erfährt durch Reuters Untersuchungen eine interessante Beleuchtung.
Fritz Müller.

NACHRICHTEN.

Ernannt: Der a. o. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Greifswald Dr. Gerhard Jung zum Regierungsrat in der Heeresverwaltung, der a. o. Professor für physikalische Chemie an der Universität Heidelberg Dr. Reinhard Mecke zum ord. Professor für theoretische Physik an der Universität Freiburg i. Br., der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Alfons Bühl zum ord. Professor der Physik ebenda.

In den Ruhestand: Der ord. Honorarprofessor der analytischen Chemie an der Universität Leipzig Dr. Wilhelm Böttger, der ord. Professor der anorganischen Chemie an der Universität Göttingen Dr. Hans v. Wartenberg.

Gestorben: Der ord. Professor der praktischen Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Leo Finzi, der frühere ord. Professor der chemischen Technologie an der Technischen Hochschule Stockholm Dr. Peter Klason, der frühere ord. Professor für Erdöltechnik an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Karl Glinz.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — DA. IV. Vj. 1936: 1400. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.